LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

STRUCTURE HYPERFINE DANS LE SPECTRE DE L'INDIUM II

Par D. A. JACKSON,

Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue (Seine-et-Oise).

L'indium utilisé dans la cathode creuse était de l'indium naturel contenant 96 % de ^{115}In et 4 % de ^{113}In ; on n'a pas trouvé d'indication de composantes résolues dues à l'isotope le plus rare.

La source lumineuse. — La figure 1 montre le dessin du tube à décharge à cathode creuse. La partie extérieure du tube est la cathode et est

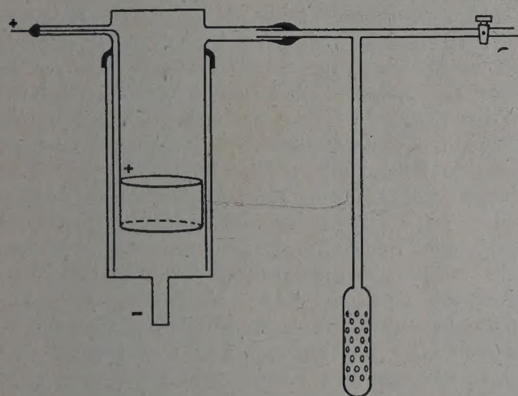


FIG. 1. — Cathode creuse refroidie à l'eau.

constituée par un tube d'acier de 8 cm de long et 3,5 cm de diamètre. L'extrémité inférieure du tube est fermée par une pièce de base plate au centre de laquelle se trouve un petit cylindre de 15 mm de long et 5 mm de diamètre qui constitue la cavité cathodique. Un tube de verre (ou silice fondue) de 10 cm de long s'adapte dans la cathode en acier, reposant sur la base ; l'extrémité supérieure du tube est fermée par une fenêtre plane scellée. A cette extrémité supérieure du tube de silice sont fixés deux tubes latéraux ; l'un est connecté à un tube contenant du charbon activé, l'autre sert au passage d'un fil fin pour la connexion de l'anode. Cette anode est constituée par un cylindre creux d'aluminium s'adaptant exactement dans le tube de silice et se terminant à 1 cm au-dessus de l'extrémité inférieure de la cathode. L'ensemble est rendu étanche au moyen d'un joint de picéine entre l'extrémité supérieure du tube d'acier et le tube de verre ; le passage du fil d'anode est également scellé à la picéine.

La lampe à cathode creuse est remplie d'un gaz porteur (néon ou hélium) par le tube latéral, qui est connecté au charbon activé. La circulation du gaz porteur n'est pas nécessaire ; le gaz est purifié et maintenu dans l'état de pureté nécessaire par le charbon refroidi avec de l'azote liquide. Après réglage de la pression du gaz porteur à sa valeur optimum, on peut fermer le robinet et la lampe peut être séparée du système de pompage et de remplissage. Avec un bon robinet et des joints de picéine corrects, la lampe peut fonctionner des dizaines d'heures sur une période de plusieurs mois sans nouveau remplissage.

Environ 100 mg d'indium sont placés dans la cavité cathodique ; avec du néon comme gaz porteur, les raies de résonance du spectre d'arc de l'indium sont émises avec une bonne intensité pour des courants de quelques milliampères, tandis que le multiplet du premier spectre d'étincelle apparaît fortement au-dessus de 50 mA. L'intensité de ce multiplet dépend de la pression du néon, mais la pression optimum n'est pas critique ; avec un courant de 100 mA la pression la plus favorable est d'environ 5 mm de mercure. Le tube est refroidi au moyen d'eau glacée, dans un grand récipient, la cathode plongeant de 5 cm dans l'eau. Avec des courants inférieurs à 50 mA les raies de résonance 4 101 et 4 511 Å sont exemptes de renver-

sement et d'élargissement par auto-absorption ; les composantes hyperfines de 4 511 Å, distantes de 37 mK, sont bien résolues, ce qui implique une largeur de raie n'excédant pas 25 à 30 mK ; la largeur Doppler de ces raies, à 300 °K est approximativement 25 mK. Aux courants plus élevés, nécessaires pour l'émission des raies d'étincelle, ces raies montrent, comme il se doit, un élargissement par auto-absorption. La largeur des raies du multiplet 4 638-4 685 Å est nettement plus grande que celle des raies de résonance ; les raies les plus proches qui peuvent être clairement séparées, même avec un courant limité à 50 mK sont distantes d'environ 60 mK, ce qui indique une largeur de 40 à 50 mK, soit à peu près deux fois la largeur Doppler. Cet élargissement peut être dû à l'effet Stark produit par le champ électrique des ions d'indium voisins ; mais alors il faut admettre que les raies d'étincelle sont émises par une région de la cavité cathodique différente de celle qui émet les raies d'arc, puisque ces dernières sont exemptes de cet élargissement. Le courant normalement utilisé est 100 mA et les raies d'étincelle ne sont pas notablement plus larges qu'aux courants plus faibles. Pour l'observation de la raie faible 4 652 Å le courant est poussé jusqu'à 140 mA. Des courants plus élevés sont à éviter pour les poses longues à cause de la pulvérisation de l'indium qui forme une couche conductrice de métal sur la paroi interne du tube de verre, produisant un court-circuit entre la cathode et l'anode.

L'interféromètre et le spectrographe. — C'est la méthode photographique qui a été utilisée. Le système optique était constitué par un spectrographe produisant la première séparation des raies, soit un instrument à transmission à deux prismes de courte distance focale et de grande ouverture relative, soit un instrument Littrow de grande distance focale et de haute dispersion, puis un étalon Fabry-Perot à montage externe pour donner la haute résolution. Le spectrographe à transmission a l'avantage, grâce à sa grande ouverture relative, d'utiliser toute la lumière transmise par l'étalon, même quand celui-ci est utilisé à pleine ouverture, ce qui est essentiel dans le cas, par exemple, de la raie faible 4 652 Å qui exige un temps de pose d'une heure et demie avec l'étalon travaillant à $f/15$. Cependant, en raison de sa dispersion limitée (25 Å/mm), il ne pouvait être utilisé pour observer la raie 4 657 Å de faible intensité relative par rapport à la raie voisine 4 656 Å, puisque même avec une fente assez fine pour séparer les deux raies, les franges de la raie la plus faible étaient noyées dans le halo dû à la raie intense. Dans ce cas le spectrographe Littrow, ayant une dispersion cinq fois plus grande était utilisé ; l'ouverture relative 1/35 était suffisante pour permettre de photographier toutes les raies du multiplet $5\,^3D - 4\,^3F$ à l'exception de la raie interdite 4 652 Å ; elle ne permettait pas non plus de photographier la raie d'intercombinaison 4 674 Å ; $5\,^3D_3 - 4\,^1F_3$.

L'étalon était du type classique, avec des lames et des cales en silice fondue. Il était éclairé à travers un collimateur, sur la fente duquel était projeté l'image de la partie brillante de la cavité cathodique ; un objectif achromatique de 50 cm de focale était utilisé pour former l'image du système de franges sur la fente du spectrographe. Les lames de l'étalon étaient recouvertes de 7 couches diélectriques alternées de cryolite et de sulfure de zinc ; à pleine ouverture la limite de résolution était approximativement un trentième d'ordre, et pouvait être poussée jusqu'à un cinquantième d'ordre en diaphragmant. Le contraste était suffisant pour observer sans difficulté une composante d'intensité 500 fois plus faible que l'intensité totale dans la raie 4 681 Å. Un certain nombre de distances des lames furent utilisées, comprises entre 0,812 mm et 4,122 mm ; la distance des lames était déterminée approximativement en mesurant l'épaisseur des cales avec un palmer puis à partir de cette valeur, correcte à 3 ou 4 μ près, une valeur précise était obtenue interférométriquement par mesure des diamètres des anneaux donnés par les composantes principales des raies vertes, bleu-vertes et bleues du cadmium. L'inclinaison de l'étalon était réglée de façon à obtenir dans le spectre de franges une dispersion suffisante pour ne pas introduire de perte de résolution, puisque dans l'observation photographique, si la dispersion n'est pas adéquate, la limite de résolution est déterminée non par le pouvoir de résolution mais plutôt par la dispersion. Une dispersion de 4 mm par ordre a été trouvée convenable, correspondant à environ 0,1 mm de séparation entre deux composantes à la limite de résolution ; si ce critère était appliqué à un réseau concave de 15 cm utilisé en montage Rowland normal, cela nécessiterait un rayon de courbure de 30 mètres, ou le double dans un montage Wadsworth. La supériorité de résolution de l'étalon par rapport à celle du réseau utilisé par Paschen et Campbell était due surtout à la plus grande dispersion, soit environ 5 mm par Å avec les plus petites cales et plus du double avec les plus grandes.

Pour toutes les raies, au moins deux valeurs de l'épaisseur de l'étalon ont été utilisées, afin de s'assurer que les composantes observées étaient attribuées à l'ordre d'interférence correct. Dans le cas des raies 4 685 et 4 657 Å, la largeur occupée par la structure hyperfine était, sauf pour les plus courtes épaisseur de l'étalon, supérieure à l'intervalle spectral de l'étalon, et il était nécessaire de travailler avec la fente du spectrographe Littrow suffisamment fine pour que la dispersion sépare les composantes se superposant dans les ordres d'interférence adjacents. Avec une épaisseur de 1,66 mm, la fente devait être réduite à environ 0,6 mm ;

mais, bien que l'aspect du système de franges soit, dans ces conditions, très déplaisant, il n'y avait pas de difficulté spéciale à mesurer les positions des composantes, et il n'y avait pas d'augmentation significative des erreurs statistiques. La déviation moyenne des mesures simples des composantes fortes, bien résolues de leurs voisines était d'environ 5 mK avec une épaisseur d'étalon de 2,5 mm, et 10 mK avec la petite épaisseur, 1,1 mm ; et puisque au moins 9 mesures différentes étaient faites, l'erreur statistique était réduite à 2 mK. Pour les composantes faibles, voisines des composantes fortes, la déviation moyenne était à peu près le double, et pouvait être associée avec des erreurs systématiques allant jusqu'à 10 mK avec la plus grande épaisseur d'étalon ou 20 mK avec la plus petite. La comparaison des valeurs trouvées avec les différentes épaisseurs fournit une bonne estimation de la précision ; comme on peut le voir d'après les tableaux ci-dessous, dans les cas favorables les valeurs sont cohérentes à 2 ou 3 mK près, mais dans les cas défavorables — composantes faibles voisines de composantes intenses, ou mélanges non résolus — il y a des différences de l'ordre de 10 mK.

Les nombres décrivant les intensités relatives des composantes sont des estimations visuelles, avec une échelle linéaire ; Dans un intervalle de 10 : 1 elles sont obtenues par comparaisons avec des rapports étalons donnés par un échelon absorbant. Dans l'intervalle de 10 à 5 elles sont probablement valables à un cinquantième de l'intensité donnée près ; en dessous de cela, la précision relative décroît et tombe à environ 50 % pour l'intensité la plus faible 1. Pour estimer l'intensité des composantes d'intensité plus faible que 1 : 10, des poses successives ont été faites pour lesquelle l'ouverture de l'étalon était réduite dans le rapport de 10 à 1 et, pour la raie 4 681 Å, aussi de 100 à 1. De la sorte, on peut avoir une estimation de l'ordre de grandeur de l'intensité relative des composantes très faibles.

Tableau des mesures des structures hyperfines. — Le Tableau I montre les raies observées et donne les indications relatives à leurs intensités relatives (totales), à la largeur totale de la structure hyperfine, au nombre de composantes observé réellement et calculé, dans le présent travail, et dans celui de Paschen et Campbell. Dans tous les cas, le nombre de composantes observées est en dessous du nombre calculé ; cela peut provenir de composantes trop faibles pour être observées, ou du fait que deux ou plusieurs composantes apparaissent comme un mélange si elles sont trop voisines pour être résolues. Seules les composantes qui ne sont pas de tels mélanges sont convenables pour en déduire la structure des termes : les nombres entre parenthèses donnés à droite des nombres de composantes observées montrent le nombre de composantes qui ne présentent pas ces mélanges. A cet égard le progrès réalisé par les nouvelles mesures est notable, le nombre total des composantes non mélangées étant passé de 36 à 62.

Les tableaux suivants (tableaux II)contiennent les résultats des mesures de structure hyperfine des raies précédentes. Les valeurs moyennes des mesures faites avec différentes épaisseurs d'étalons sont données séparément ainsi qu'une moyenne générale, obtenue d'après les valeurs trouvées avec les différentes épaisseurs, affectées de poids proportionnels au nombre de mesures faites et inversement proportionnels à la déviation moyenne. Ces valeurs sont données dans l'avant-dernière et la dernière horizontale des tableaux, la déviation moyenne étant la moyenne des différentes valeurs pour toutes les composantes mesurées.

Les différentes composantes sont identifiées par des lettres dans la première colonne verticale de chaque tableau, pour faciliter la comparaison des nombres donnés dans chaque tableau avec les reproductions des courbes microphotométriques. On peut voir sur les interférogrammes que les composantes marquées de la lettre x dans les courbes relatives aux raies 4 656 et 4 652 Å sont déplacées par rapport au reste des composantes dans la direction de la dispersion du spectrographe et ne sont donc pas des composantes des raies en question mais sont dues à d'autres raies très voisines (la plus forte composante de la raie 4 657 Å dans le premier cas, et une raie du néon dans le dernier cas). De même les deux composantes a et o de la raie 4 685 qui se superposent sur les courbes microphotométriques sont séparées par la dispersion du spectrographe et peuvent être mesurées séparément au comparateur.

Les valeurs trouvées par Paschen et Campbell

TABLEAU I

Raie	Intensité	Largeur de la S. H. F.	Nombre de composantes — Calc.	Obs. (J.)	Obs. (P. et C.)
4 685 Å $5\,^3D_3 - 4\,^3F_3$	20	4 313 mK	19	15 (14)	15 (14)
4 681 Å $5\,^3D_3 - 4\,^3F_4$	1 000	1 667 mK	21	13 (9)	4 (0)
4 657 Å $5\,^3D_2 - 4\,^3F_2$	50	3 574 mK	13	12 (12)	12 (12)
4 656 Å $5\,^3D_2 - 4\,^3F_3$	300	2 090 mK	15	11 (9)	8 (5)
4 652 Å $5\,^3D_2 - 4\,^3F_4$	1/2	1 415 mK	15	10 (7)	2 (0)
4 638 Å $5\,^3D_1 - 4\,^3F_2$	300	1 667 mK	9	8 (7)	7 (5)
4 674 Å $5\,^3D_3 - 4\,^1F_3$	5	2 247 mK	19	9 (4)	5 (0)

TABLEAU II

λ 4 685 Å 5 $^3D_3$ — 4 $^3F_3$

Composante	0,812	1,135	1,662	Moyenne *	Intensité	P. et C.	
—	—	—	—	—	—	—	—
a	0	0	0	0	10	0	10
b	310	303	287	295	2	337	1
c	870	863	840	851	4	833	4
d	1 180	1 166	1 139	1 150	3	1 171	4
e	1 380	1 403	1 379	1 387	3	1 467	2
f	1 870	1 899	1 889	1 893	5	1 909	6
g	.....	2 125	2 125	2 125	1	2 065	1
h	2 270	2 306	2 289	2 296	4	2 315	2
j	2 750	2 764	2 750	2 756	5	2 744	5
k	3 020	3 049	3 038	3 042	4	3 051	4
l	3 420	3 468	3 431	3 447	5	3 457	5
m	3 590	3 628	3 595	3 609	3	3 593	2
			3 950	3 950	3		
n	3 970	3 993				3 967	6
			4 040	4 040	2		
o	4 290	4 297	4 290	4 293	3	4 296	2
						4 412	1
Nombre	4	10	12				
D. M.	20	10	10				

* Seulement 1,135 et 1,662.

λ 4 681 Å 5 $^3D_3$ — 4 $^3F_4$

Composante	1,662	2,461	3,595	4,122	Moyenne	Intensité	P. et C.	
—	—	—	—	—	—	—	—	—
a	— 620	— 624	....	.....	— 624	1/8	...	..
b	— 327	— 327	....	.....	— 327	1/4	...	..
c	— 82	— 81	— 81	.....	— 81	1/2	...	..
d	0	0	0	0	0	1 1/2	30	2
e	......	121	119	120	120	1/2	...	..
f	......	225	226	223	225	3	...	..
g	......	311	288	302	300	1	...	..
h	......	411	405	410	409	3	365	7
j	......	538	541	537	539	2	...	..
k	......	672	676	674	674	20	670	20
l	......	849	846	850	848	7	...	..
m	......	968	975	969	971	6		
							995	17
n	......	1 041	1 048	1 040	1 043	7	...	..
Nombre	3	10	6	8				
D. M.	20	5	3	3				

sont ainsi données à titre de comparaison ; leurs intensités ont été normalisées à notre échelle décimale.

Il est évident, en comparant les résultats obtenus avec différentes épaisseurs d'étalon que les mesures faites sur les raies 4 681, 4 656 et 4 638 Å sont nettement plus exactes que les autres. Ces raies sont plus facilement mesurables car le domaine spectral couvert est plus petit et un étalon plus épais peut être utilisé ; de plus ce sont des raies fortes et on peut élargir la fente du spectrographe sans risque d'être gêné par d'autres raies. On peut se fier aux valeurs des moyennes à 3 mK près. Ces mesures de Paschen et Campbell ont été données à 1 mK près : mais le dernier chiffre n'a probablement aucun sens (les valeurs sont obtenues à partir des mesures exprimées à 1 mÅ près, ce qui est équivalent à 5 mK). Leurs composantes séparées de moins que 150 mK environ n'apparaissent pas résolues, et leurs résultats pour les raies 4 681 et 4 652 ont peu de valeur. Pour les raies plus largement espacées, où les plus petites séparations sont de 200 à 300 mK, les mesures de Paschen et Campbell sont beaucoup plus satisfaisantes, et sont probablement bonnes à ± 10 ou ± 20 mK près. Pour ces raies, les nouvelles mesures, en raison des plus faibles épaisseurs d'étalon et des plus faibles largeurs de fente de spectrographe utilisées sont nettement moins exactes que pour les raies 4 681, 4 652 et 4 638 Å ; elles sont probablement bonnes à ± 10 mK près.

Si on tient compte du fait que leur pouvoir résolvant était plus faible, les mesures de Paschen et Campbell sont en bon accord avec les nouvelles mesures ; mais il y a des différences importantes sur deux points. Pour la raie 4 685 Å, la composante à 4 412 mK observée par Paschen et Campbell est certainement absente dans les spectres

TABLEAU II (2)

λ 4 657 Å $5\ ^3D_3 - 4\ ^3F_2$

Composante	1,135	1,662	Moyenne	Intensité	P. et C.	
a	0	0	0	8	0	10
b	377	379	378	8	362	9
c	682	679	681	4	687	2
d	1 048	1 071	1 059	2	1 045	4
e	1 390	1 403	1 396	10	1 380	10
f	1 690	1 703	1 696	4	1 699	3
g	2 304	2 323	2 314	9	2 292	8
h	2 592	2 602	2 597	3	2 607	4
j	2 869	2 879	2 874	1 1/2	.....	..
k	3 094	3 091	3 092	5	3 078	6
l	3 349	3 356	3 352	2	3 367	2
m	3 574	3 574	3 574	5	3 565	5
Nombre	12	12				
D. M.	10	10				

λ 4 656 Å $5\ ^3D_2 - 4\ ^3F_3$

Composante	1,662	2,462	2,606	Moyenne	Intensité	P. et C.	
a	0	0	0	0	10	0	10
b	309	302	304	305	3	319	2
c	690	686	685	688	7	679	7
d	922	920	923	922	5	941	2
e	1 080	1 089	1 087	1 085	1	.....	..
f	1 253	1 254	1 255	1 254	5	1 251	6
g	1 426	1 420	1 422	1 422	5	1 439	5
h	1 522	1 522	1 524	1 523	4	.....	..
j	1 717	1 700	1 709	1 710	3	.....	..
k	1 828	1 835	1 818	1 824	6	.....	..
l	2 090	.....	2 099	2 096	3	2 076	5
Nombre	10	5	16				
D. M.	5	4	4				

obtenus à l'interféromètre ; et on voit difficilement comment elle aurait pu être séparée dans les

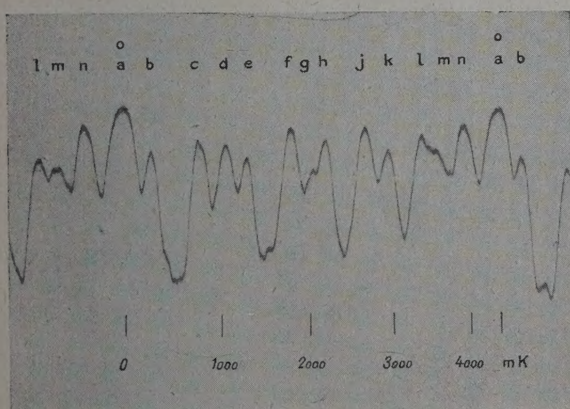


Fig. 2. — λ 4 685 Å. Épaisseur de l'étalon : 1,135 mm.

spectres donnés par le réseau, puisqu'elle est donnée comme étant séparée de la composante voisine de 116 mK, ce qui est trop petit pour la résolution du réseau, mais facile à résoudre sur l'interférogramme. L'autre différence importante concerne la raie 4 638 Å. D'abord, les composantes bien résolues *a* et *b* ne sont pas résolues dans le spectre de réseau, ensuite la composante *d*, qui est séparée de sa voisine de 200 mK environ manque dans le spectre de réseau et enfin une composante supplémentaire est donnée à 946 mK, c'est-à-dire seulement à 81 mK de sa voisine 1 027 mK, et ainsi trop proche pour être résolue dans le spectre de réseau.

La reproduction des courbes microphotométriques des structures hyperfines est intéressante, car elle montre le caractère satisfaisant de la résolution des composantes. Dans le cas de la raie 4 681 Å, deux courbes ont été reproduites. La première est un interférogramme fait avec une épaisseur de 4,122 mm, séparation bien appropriée à la mesure des composantes fortes, serrées. La seconde est faite avec une très longue pose et une épaisseur de 2,461 mm. Les composantes faibles *a* et *b* sont très clairement visibles, mais les composantes fortes, de *j* à *l* sont très fortement surexposées ; cependant *d* et *f* peuvent être mesurées de façon satisfaisante, ce qui rend possible de relier

les nombres d'ondes de a et b à ceux des composantes fortes de g à l, puisque d et f peuvent aussi être bien mesurées sur des poses faites avec l'épaisseur de 4,122 mm. Il faut noter que le zéro dans

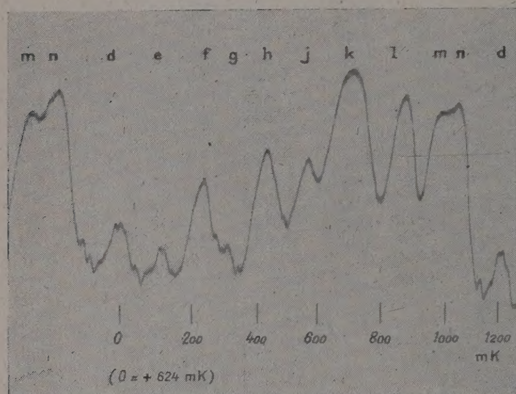


FIG. 3. — λ 4 681 Å. Épaisseur de l'étalon : 4,122 mm.

les courbes montrant les composantes a et b se rapporte à la composante a, tandis que dans les autres courbes le zéro se rapporte à la composante d et deviendrait 624 mK si le zéro se rapportait à a. La composante c n'est pas bien résolue dans la courbe reproduite et se présente seulement comme un épaulement à la gauche de d ; elle est mieux résolue sur les clichés moins surexposés et aussi sur ceux qui sont faits avec une épaisseur de 3,595 mm.

Structure hyperfine des termes. — Puisque tous les termes du multiplet $4\ ^3F_{2,3,4}$ et deux de $5\ ^3D_{3,2}$, interviennent dans deux raies, les transitions correspondant aux composantes hyperfines observées peuvent être déterminées sans ambiguïté. Dans le tableau IV sont données les transitions possibles pour toutes les raies observées et les attributions des composantes hyperfines.

A partir de cette analyse on peut calculer les intervalles des termes hyperfins pourvu que chacun des termes hyperfins intervienne dans au moins une composante observée sans mélange ; et cela est le cas pour 29 des 30 intervalles hyperfins, la seule exception étant le niveau $F = 1/2$ du terme $4\ ^3F_4$, de sorte que le seul intervalle non déterminé est celui qui sépare les niveaux $F = 3/2$ et $F = 1/2$ de ce terme. De plus, sur les 29 intervalles déterminés, 18 sont déterminés à partir de deux raies différentes, et dans bien des cas, à partir de deux ou plusieurs composantes hyperfines dans une ou deux raies. La comparaison des valeurs trouvées à partir des différentes raies et composantes donne une estimation de la précision ; la

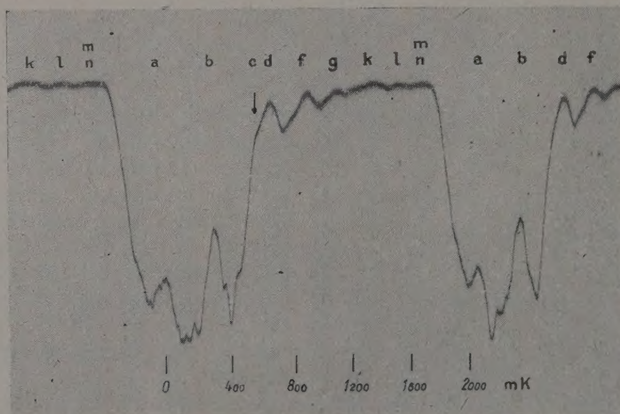


FIG. 4. — λ 4 681 Å. Épaisseur de l'étalon : 2,461 mm (temps de pose prolongé pour photographier les composantes faibles).

déviation moyenne est moindre que ± 3 mK, et la plus grande déviation est ± 7 mK. On peut donc se fier aux valeurs données pour les intervalles des termes à mieux que 10 mK.

Les intervalles du terme singulet $4\ ^1F_3$ ont été trouvés à partir de la structure de la raie d'intercombinaison 4 674 Å, les intervalles du terme $5\ ^3D_3$ étant connus à partir des structures des raies de triplet. Les niveaux $F = 13/2$ et $F = 11/2$ sont observés seulement dans des composantes qui se présentent comme des mélanges avec d'autres composantes et, par conséquent, seuls les trois intervalles les plus bas sont déduits de composantes non mélangées. Ces derniers sont probablement exacts à environ 10 mK près, alors que l'exactitude des trois termes supérieurs est nettement moindre. Cependant les composantes mélangées à partir desquels ils ont été déduits sont fines, leur largeur apparente

TABLEAU III

F	$5\,^3D_3$	$5\,^3D_2$	$5\,^3D_1$
15/2			
	850 (854)	... .	....
13/2			
	747 (740)	380 (396)	....
11/2			
	632 (626)	337 (335)	— 914 (— 917)
9/2			
	517 (512)	285 (274)	— 754 (— 751)
7/2			
	390 (399)	220 (213)	....
5/2			
	280 (285)	... .	....
3/2			
Σ	3 416	1 222	— 1 668
Σ P. et C.	3 536	1 191	— 1 768

F	$4\,^3F_4$	$4\,^3F_3$	$4\,^3F_2$	$4\,^1F_3$
17/2				
	678 (730)	....	....	... .
15/2				
	624 (644)	— 300 (— 223)	....	420 (432)
13/2				
	552 (558)	— 235 (— 194)	— 692 (— 768)	380 (385)
11/2				
	500 (472)	— 169 (— 164)	— 631 (— 649)	330 (317)
9/2				
	430 (386)	— 105 (— 134)	— 568 (— 531)	250 (259)
7/2				
	339 (300)	— 50 (— 104)	— 470 (— 413)	210 (202)
5/2				
	190 (215)	— 35 (— 75)	....	140 (146)
3/2				
	x (130)	....	....	... .
1/2				
Σ	$3\,313 + x$ $\approx 3\,430$	— 894	— 2 361	1 730
Σ P. et C.	3 536	— 884	— 2 357	1 768

n'étant pas plus grande que celle des composantes non mélangées ; les valeurs données pour ces intervalles sont probablement exactes à un tiers près de la largeur des mélanges, soit environ 20 mK.

Dans le tableau III sont donnés, en mK, les intervalles hyperfins pour tous les termes qui interviennent dans les raies dont la structure a été mesurée. Les nombres donnés entre parenthèses sont ceux que l'on devrait trouver si la règle des intervalles était exactement suivie, calculés d'après la largeur totale mesurée pour la structure du terme. A l'exception de l'intervalle 3/2 — 1/2 des termes $4\,^3F_4$, le tableau est complet. Cet intervalle est désigné par x ; la valeur de x est probablement comprise entre 100 et 150 mK. La seule transition dans laquelle le niveau intervient est dans la raie 4 681 Å, et une valeur de x de 110 mK ferait coïncider exactement la composante correspondante avec la composante très forte correspondant à la transition 17/2 — 15/2, tandis que toute valeur comprise entre les limites précédentes rendrait cette composante suffisamment proche de la composante forte pour être masquée par elle.

Les nombres donnés en bas de chaque tableau sont les écarts totaux des niveaux, c'est-à-dire les sommes de tous les intervalles. Les valeurs de Paschen et Campbell sont aussi données à titre de comparaison. Elles diffèrent nettement dans le cas des termes $5\,^3D_1$, $5\,^3D_3$ et $4\,^3F_4$, mais pour les quatre autres termes l'accord est satisfaisant, les valeurs données par Paschen et Campbell étant probablement exactes à 30 mK près. La valeur élevée obtenue par eux pour le terme $5\,^3D_1$ est une conséquence directe du fait qu'ils n'ont pas observé la première composante, a, de la raie 4 368 Å. La valeur élevée, qu'ils donnent pour le terme $5\,^3D^3$ est liée à la présence de la composante à 4 412 mK dans la raie 4 685 Å ; celle-ci n'apparaît pas dans nos interférogrammes ; de plus l'accord excellent entre les positions observées et calculées des composantes mélangées dans la raie 4 681 Å ne serait pas conservé si le niveau inférieur de ce terme était

déplacé de 100 mK vers le bas, comme cela serait exigé par la valeur plus élevée de l'intervalle total ; la raie 4 681 Å n'était pas résolue de façon satisfaisante par Paschen et Campbell. La valeur donnée par eux pour le terme 4 $^3F_4$ est simplement celle qu'ils donnent pour 5 $^3D_3$; les niveaux de ce terme ne peuvent être déterminés qu'à partir d'une résolution satisfaisante de la raie 4 681 Å ou des raies infra-rouges 9 217 ou 9 213 Å dont aucune n'a été résolue convenablement par Paschen et Campbell.

Comparaison des positions et des intensités mesurées et calculées des composantes hyperfines. — Dans le tableau IV sont donnés les nombres d'ondes correspondant aux transitions possibles, calculés d'après les intervalles des termes donnés

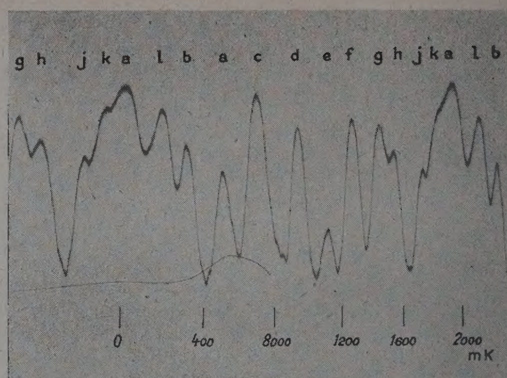


Fig. 5. — λ 4 685 Å. Épaisseur de l'étalon : 2,606 mm.

TABLEAU IV (1)

λ 4 685 Å

Transition 4 $^3F_3$	5 $^3D_3$	Calc. σ	Int.	Mes. σ	Int.
15/2	15/2	0	19,4	0	17
13/2	15/2	300	3,4	295	3 1/2
15/2	13/2	850	3,3	851	7 1/2
13/2	13/2	1 150	11,1	1 150	6
11/2	13/2	1 385	5,3	1 379	6
13/2	11/2	1 897	5,5	1 893	9
11/2	11/2	2 132	5,3	2 125	1 1/2
9/2	11/2	2 301	6,4	2 296	8
11/2	9/2	2 764	6,2	2 756	9
9/2	9/2	2 933	1,7	.....	....
7/2	9/2	3 038	6,2	3 042	6 1/2
9/2	7/2	3 450	6,2	3 447	8
7/2	7/2	3 555	0,1	.....	....
5/2	7/2	3 605	5,1	3 609	5
7/2	5/2	3 945	5,1	3 950	4
5/2	5/2	3 995	0,3	.....	....
3/2	5/2	4 030	3,1	4 040	4
5/2	3/2	4 275	3,1 }	4 293	6
3/2	3/2	4 310	2,6 }		

λ 4 681 Å

Transition 4 $^3F_4$	5 $^3D_3$	Calc. σ	Int.	Calc. (Bl.) σ	Int.	Comp.	Mes. σ	Int.
13/2	15/2	0	0,2	Résolue		*a*	0	0,2
11/2	13/2	298	0,5	»		*b*	297	0,5
9/2	11/2	545	0,9	»		*c*	543	1
15/2	15/2	624	2,7	»		*d*	624	3
7/2	9/2	747	1,3	»		*e*	744	1
13/2	13/2	850	4,4	»		*f*	849	5 1/2
5/2	7/2	925	1,7	»		*g*	924	2
11/2	11/2	1 045	5,2	»		*h*	1 033	5 1/2
3/2	5/2	1 125	2,0 }	1 162	7,4	*j*	1 163	4
9/2	9/2	1 177	5,4 }					
7/2	7/2	1 264	4,9 }	1 298	28,8	*k*	1 298	38
17/2	15/2	1 302	20,0 }					
5/2	5/2	1 315	3,9 }					
1/2	3/2	1 405 — x	2,2 }					
3/2	3/2	1 405	2,5				.....	....
15/2	13/2	1 474	15,1	Résolue		*l*	1 472	15
5/2	3/2	1 593	1,0 }	1 597	12,0	*m*	1 595	11
13/2	11/2	1 595	11,0 }					
7/2	5/2	1 654	2,7 }	1 677	15,1	*n*	1 667	13
11/2	9/2	1 677	7,6 }					
9/2	7/2	1 694	4,8 }					

$x \approx 120$

TABLEAU IV (2)

λ 4 657 Å

Transition $4\,^3F_2$	$5\,^3D_2$	Calc. σ	Int.	Mes. σ	Int.
13/2	13/2	0	21,5	0	13
13/2	11/2	380	6,5	378	13
11/2	13/2	692	6,5	681	7
11/2	11/2	1 072	8,1	1 059	3
11/2	9/2	1 409	9,4	1 396	16
9/2	11/2	1 703	9,4	1 696	7
9/2	9/2	2 040	1,2	.....	..
9/2	7/2	2 325	9,3	2 314	14
7/2	9/2	2 608	9,3	2 597	5
7/2	7/2	2 893	0,4	2 874	2
7/2	5/2	3 113	6,3	3 092	7
5/2	7/2	3 363	6,3	3 352	4
5/2	5/2	3 583	5,7	3 574	8

λ 4 656 Å

Transition $4\,^3F_3$	$5\,^3D_2$	Calc. σ	Int.	Mes. σ	Int.
15/2	13/2	0	22,8	0	21
13/2	13/2	300	4,6	305	5
11/2	13/2	535	0,5	.....	..
13/2	11/2	680	15,4	683	14
11/2	11/2	915	7,2	922	10
9/2	11/2	1 084	1,5	1 085	2
11/2	9/2	1 252	9,5	1 254	9
9/2	9/2	1 421	7,9	1 422	9
7/2	9/2	1 526	2,7	1 523	4
9/2	7/2	1 706	4,9	1 710	5
7/2	5/2	1 811	7,0	1 824	6
5/2	7/2	1 861	4,1		
7/2	5/2	2 031	1,8	.....	..
5/2	5/2	2 081	4,5	2 096	10
3/2	5/2	2 116	5,7		

dans le tableau III. Les intensités calculées sont aussi données. A titre de comparaison les nombres d'ondes et les intensités mesurées (réduites en pourcentage comme pour les intensités calculées) sont aussi donnés. Dans le cas des raies 4 681, 4 652 et 4 674 Å, dans lesquelles un grand nombre de transitions donne des composantes si serrées qu'elles ne sont pas résolues sur les interférogrammes, on donne les positions des centres de gravité des mélanges qui en résultent, afin de permettre la comparaison avec les structures mesurées ; on a supposé que les raies séparées de moins de 50 mK sont mélangées. Les positions des centres de gravité sont calculées d'après les intensités calculées ; cette façon de faire est correcte pour la raie 4 681 Å, pour laquelle l'accord entre intensités calculées et mesurées est bon ; mais pour les raies 4 652 et 4 674 Å, pour lesquelles il y a des différences notables entre les intensités calculées et mesurées, il reste une possibilité d'erreurs de l'ordre de 10 à 20 mK dans le cas des mélanges les plus larges.

L'accord entre les positions calculées et mesurées est excellent pour les composantes résolues et pour les mélanges. Dans la plupart des cas les différences sont moindres que 10 mK, et dans le cas des raies 4 681, 4 656 et 4 638 Å, qui peuvent être mesurées plus exactement en raison de la plus faible largeur totale de la structure qui permet d'utiliser un étalon plus épais, la différence moyenne est moindre que 3 mK.

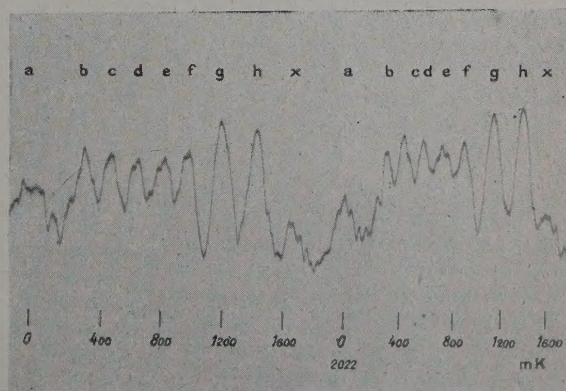


Fig. 6. — λ 4 652 Å. Épaisseur de l'étalon : 2,460 mm.

TABLEAU IV (3)

λ 4 652 Å

Transition $4\,^3F_4$	$5\,^3D_2$	Calc. σ	Calc. Int.	Calc. (Bl.) σ	Calc. (Bl.) Int.	Mes. Comp.	Mes. σ	Mes. Int.
5/2	7/2	0	4,1					
3/2	5/2	30	5,7	25	12,5	*a*	30	4 *l*
7/2	9/2	54	2,7					
9/2	11/2	147	1,5					
5/2	5/2	220	4,5	220	6,5			
11/2	13/2	267	0,5					
7/2	7/2	339	7,0	Résolue		*b*	330	12
9/2	9/2	484	7,9	»		*c*	490	12
7/2	5/2	559	1,8	»			.....	..
11/2	11/2	647	7,2	»		*d*	649	12
9/2	7/2	769	4,9	793	9,5	*e*	795	12 *l*
13/2	13/2	819	4,6					
11/2	9/2	984	9,5	Résolue		*f*	979	12
13/2	11/2	1 199	15,4	»		*g*	1 201	20
15/2	13/2	1 443	22,8	»		*h*	1 445	20

λ 4 638 Å

Transition $4\,^3F_2$	$5\,^3D_1$	Calc. σ	Calc. Int.	Mes. σ	Mes. Int.
9/2	7/2	0	4,9	0	6
11/2	9/2	123	14,2	119	14
13/2	11/2	345	28,8	339	28
7/2	7/2	568	9,8	562	10
9/2	9/2	754	12,9	750	12
11/2	11/2	1 037	9,8	1 035	20
5/2	7/2	1 038	12,0		
7/2	9/2	1 322	6,2	1 320	8
9/2	11/2	1 668	2,2	1 667	2

λ 4 674 Å

Transition $4\,^1F_3$	$5\,^3D_3$	Calc. σ	Calc. Int.	Calc. (Bl.) σ	Calc. (Bl.) Int.	Mes. Comp.	Mes. σ	Mes. Int.
13/2	15/2	0	3,4	Résolue		*a*	0	2
15/2	15/2	420	19,4	431	24,9	*b*	427	22
11/2	13/2	470	5,5					
13/2	13/2	850	11,1	864	17,5	*c*	861	13
9/2	11/2	887	6,4					
11/2	11/2	1 217	5,3					
7/2	9/2	1 269	6,4	1 251	15,1	*d*	1 253	15
15/2	13/2	1 270	3,4					
9/2	9/2	1 519	1,2					
5/2	7/2	1 576	5,1	1 584	11,8	*e*	1 576	9
13/2	11/2	1 597	5,5					
3/2	5/2	1 826	3,1	Résolue		*f*	1 835	13
5/2	5/2	1 966	0,3	»			.....	..
9/2	7/2	2 036	6,2	2 057	8,8	*g*	2 045	13
3/2	3/2	2 106	2,6					
7/2	5/2	2 176	5,1	Résolue		*h*	2 185	9
5/2	3/2	2 246	3,1	»		*j*	2 247	4

Dans le cas des raies 4 681, 4 652 et 4 674 Å, une proportion relativement grande des composantes sont groupées en mélanges assez serrés ; cela donne une explication satisfaisante de la divergence entre le nombre de composantes calculées et le nombre plus petit de composantes observées, de largeur apparente non supérieure à la largeur de composantes simples ; et les positions calculées des centres de gravité de ces mélanges sont en excellent accord avec les mesures, surtout si on considère la possibilité d'erreurs dues à la différence entre les intensités calculées et mesurées.

La comparaison entre les intensités calculées et mesurées n'est pas sans intérêt. Pour la raie 4 638 Å l'accord est excellent, bien au delà de la précision expérimentale ; pour la raie 4 681 Å aussi, l'accord est dans les limites d'erreurs, sauf pour la composante la plus forte et sa plus proche voisine ; mais

cette composante est tellement plus intense que les autres que l'estimation de son intensité est plus difficile, ainsi que celle de sa voisine. Il apparaît donc que pour cette raie aussi il y a un bon accord

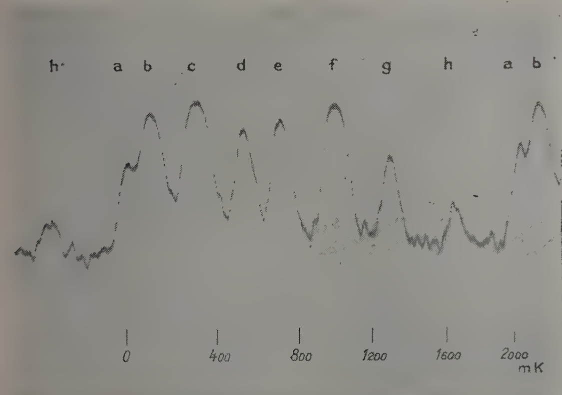


Fig. 7. — λ 4 638 Å. Épaisseur de l'étalon : 2,460 mm.

entre les intensités observées et calculées. Pour la raie 4 656 Å, l'accord entre les intensités calculées et observées est bon aussi, la plus grande divergence n'excédant pas 30 %, sauf pour le mélange à 1 824 mK, qu'on pourrait s'attendre à voir faible, parce que la composante plus faible était presque résolue.

Mais pour les autres raies il y a des différences qui sont bien au delà des limites d'erreurs expérimentales. Ainsi pour la raie 4 685 Å, qui est presque exempte de mélanges, l'intensité calculée de la composante à 850 mK est moindre que la moitié de la valeur observée, alors que celle de sa voisine, à 1 150 mK est presque deux fois plus grande ; ces intensités observées sont en accord avec celles de Paschen et Campbell. De même, pour la raie 4 657 Å, la différence entre les intensités calculées et observées des composantes à 0 et 380 mK est, de loin, plus grande que l'erreur expérimentale ; et ici aussi l'accord est excellent avec les mesures de Paschen et Campbell. Pour la raie interdite 4 652 Å, l'intensité des six premières composantes est beaucoup plus faible que les valeurs calculées ; les trois premières forment un mélange ayant environ un tiers de l'intensité voulue, alors que le second groupe de trois, qui devrait aussi former un mélange, n'apparaît pas du tout ; ceci est dû, en partie, à la grande largeur sur laquelle ce mélange est étalé, mais si les intensités étaient conformes au calcul, la composante la plus forte devrait être à elle seule, environ deux fois moins forte que les composantes à 339, 484 et 649 mK. La raie d'intercombinaison, 4 674 Å, montre aussi des différences notables entre intensités calculées et mesurées, la plus importante étant pour la composante à 1 836 mK dont l'intensité calculée est 3,1, contre 13 mesurée (la valeur de Paschen et Campbell est probablement plus faible puisqu'ils n'ont pas observé cette composante, mais leur résolution de cette structure est très incomplète).

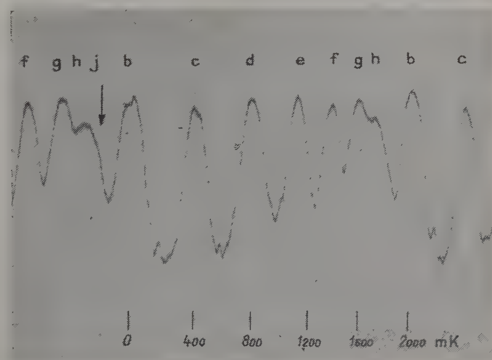


Fig. 8. — λ 4 674 Å. Épaisseur de l'étalon : 2,460 mm.

Il faut remarquer que les valeurs expérimentales des intensités sont les moyennes prises sur toutes les plaques mesurées. Il y a des différences notables même entre les différentes plaques faites avec la même épaisseur d'étalon (auquel cas il n'y a pas d'influence de la différence de dispersion). Ces différences ne se présentent que dans les raies pour lesquelles il y a désaccord entre les intensités calculées et mesurées : elles sont de l'ordre de ± 25 % et peuvent présenter des inversions entre intensités de composantes voisines ; par exemple sur une pose deux composantes peuvent avoir les intensités 5 et 6, alors qu'elles sont 6 et 5 sur une autre pose. Mais ces variations dans les intensités sont beaucoup plus petites que la plus grandes des différences entre intensités calculées et mesurées.

Discussion relative aux largeurs totales et aux rapports d'intervalles dans la structure hyperfine des termes. — Les configurations électroniques des termes $5\,^3D$ et $4\,^3F$ sont respectivement $5s5d\,^3D$ et $5s4f\,^3F$; en conséquence la structure hyperfine de ces termes est presque entièrement due à l'électron $5s$ pour lequel la valeur moyenne de $\overline{(1/r^3)}$ est relativement grande alors que la contribution des électrons $5d$ ou $4f$ est beaucoup plus faible. L'ordre de grandeur de l'écart total dû à des derniers est donné par $\delta M . \mu_n / \mu_e . 2/Z$, où δM est l'écart du multiplet, μ_n et μ_e les moments magnétiques respectifs du noyau et de l'électron et Z le numéro atomique ; les valeurs de δM sont respectivement de 220 et 22 mK pour les termes $5\,^3D$ et $4\,^3F$, ce qui donne des écarts hyperfins totaux de l'ordre de 0,02 mK et 0,002 mK. Ces quantités sont négligeables et si l'on considère seulement l'inter-

action du moment magnétique nucléaire avec l'électron 5*s*, les écarts totaux des termes devraient être (en admettant la valeur 3 418 mK pour le terme 5 $^3D_3$) de — 1 708 mK pour le terme 5 $^3D_1$, 3 418 mK pour 4 $^3F_4$ et 2 275 mK pour 4 $^3F_2$. Dans le cas des termes 5 $^3D_1$ et 4 $^3D_2$, les valeurs mesurées diffèrent de ces valeurs de 40 mK et 85 mK. Ces divergences ne sont pas grandes, mais elles sont bien supérieures à l'erreur expérimentale probable ; elles sont dues en partie au fait que la variation d'énergie de l'électron 5*s* en fonction de l'orientation nucléaire affecte aussi l'énergie de l'électron 5*d* et, à un moindre degré, celle de l'électron 4*f*.

Les intervalles, dans les termes 5 $^3D_{3,2,1}$ sont, ainsi que le montre le tableau III, en bon accord avec ceux qu'exige la règle des intervalles (pour les valeurs observés des écarts totaux). Pour les termes 5 $^3D_3$, et 5 $^3D_1$, les différences entre les valeurs calculées et mesurées sont bien inférieures à l'incertitude expérimentale, la plus grande différence étant 9 mK et la différence moyenne inférieure à 6 mK. L'accord n'est pas aussi bon pour le terme 5 $^3D_2$, où la plus grande différence vaut 16 mK et la moyenne 9 mK ; mais ces différences ne sont pas suffisamment supérieures à l'incertitude expérimentale pour qu'on puisse les considérer comme significatives. On doit s'attendre, naturellement, à ce que ces écarts soient conformes à la règle des intervalles malgré le moment quadrupolaire exceptionnellement grand de ^{115}In puisque la structure hyperfine, étant due presque entièrement à l'électron 5*s*, ne doit pas être influencée par ce moment quadrupolaire.

Pour les termes 4 $^3F_{4,3,2}$, les différences entre les intervalles observés et ceux conformes à la règle des intervalles sont largement supérieures à l'erreur expérimentale probable ; et, de plus, il y a une régularité dans ces différences.

Ces divergences peuvent être attribuées à une perturbation mutuelle entre les termes, les écarts du multiplet (4 $^3F_4$ — 4 $^3F_3$ = 16,7 K et 4 $^3F_3$ — 4 $^3F_2$ = 5,2 K) n'étant pas beaucoup plus grands que les écarts de structure hyperfine. C'est ainsi que, pour les grandes valeurs de *F* les intervalles sont trop grands dans 4 $^3F_3$ et trop petits dans 4 $^3F_2$, alors que pour les petites valeurs de *F* c'est l'inverse qui a lieu.

Pour le terme 4 $^1F_3$ les intervalles suivent la règle des intervalles dans les limites de l'exactitude expérimentale ; on doit en conclure qu'il n'est pas perturbé par les termes de triplet, bien que le plus proche d'entre eux ne soit distant que de 34,3 K.

L'auteur est heureux de profiter de cette publication pour remercier le Pr Jacquinot d'avoir mis à sa disposition les moyens du laboratoire et de l'intérêt qu'il a constamment porté à ces recherches, ainsi que M. Blaise des discussions profitables qu'il a eues avec lui.

Manuscrit reçu le 30 novembre 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Paschen (F.) et Campbell (J. S.), *Ann. Physik*, 1938, **31**, 29-75.

[2] Jackson (D. A.), *Proc. Roy. Soc.*, (A), 1928, **121**, 432-447.

RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER DES ATOMES A DEUX ÉLECTRONS
II. MÉTHODE RIGOUREUSE. ÉTATS S SYMÉTRIQUES.

Par G. MUNSCHY et P. PLUVINAGE,
Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg.

Le présent travail fait suite à un article paru il y a environ deux ans [1], et qui était intitulé : « Approximations systématiques dans la résolution de l'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons. — I. Principe de la méthode. États S symétriques. » La référence correspondante sera désignée par PI. Le long délai qui s'est écoulé depuis cette première publication a été consacré à la recherche d'une justification mathématique du procédé d'approximation utilisé. Il est apparu que, moyennant quelques précautions dans la mise en œuvre de l'idée directrice, on pouvait résoudre rigoureusement le problème posé. Le principe de la solution a déjà été indiqué brièvement dans une note aux *Comptes Rendus* [2] mais, depuis, un nouveau progrès, important par ses conséquences pratiques, a été réalisé et nous donnons ici une mise au point définitive.

1. Transformations de l'équation de Schrödinger. — Les notations sont, en général, les mêmes qu'en PI. Nous rappelons les plus importantes. L'atome se compose d'un noyau de charge Ze et de deux électrons. En fonction des variables classiques de Hylleraas r_1, r_2, r_{12}, ou s, t, r_{12} les variables que nous introduisons sont

$$s = r_1 + r_2, \quad \rho = \frac{r_{12}}{s}, \quad \tau = \frac{r_1 - r_2}{s}. \tag{1}$$

Le domaine de ρ et de τ est un triangle $\mathfrak{T}$

$$0 \leqslant \rho \leqslant 1, \qquad -\rho \leqslant \tau \leqslant \rho. \tag{2}$$

Nous nous bornons encore à l'étude des états S. L'élément de volume de l'espace de configuration, réduit au domaine des variables s, ρ et τ, est

$$dv = s^5 \rho(1 - \tau^2)\, ds\, d\rho\, d\tau. \tag{3}$$

Un facteur $8\pi^2$, sans importance, est omis dans dv.

On peut donner du problème à résoudre, soit l'énoncé intégral

$$\delta \int \left(\frac{1}{2}\overline{\nabla\psi}^2 + V\psi^2 - E\psi^2\right) dv = 0 \tag{4}$$

soit l'énoncé différentiel de Schrödinger en fonction de l'énergie cinétique T et de l'énergie potentielle V

$$H\psi \equiv (T + V)\,\psi = E\psi. \tag{5}$$

En PI sont exposés les avantages du changement de variable et d'inconnue

$$x = 2\varepsilon s, \quad \varepsilon^2 = -E, \quad \varepsilon > 0, \quad x \geqslant 0, \tag{6}$$

$$\psi = e^{-x/2}\,\varphi(x, \rho, \tau). \tag{7}$$

L'équation (5) devient

$$H\psi = E\psi + 4\varepsilon\, e^{-x/2}\,[x^2 \rho(1 - \tau^2)]^{-1}\,\mathcal{O}\varphi. \tag{8}$$

$\mathcal{O}$ est un opérateur dans lequel nous distinguons deux termes

$$\mathcal{O} = \varepsilon\mathcal{A} - \mathcal{B}, \tag{9}$$

$$\mathcal{A} = \frac{x^2}{4}\rho(1 - \tau^2) + \frac{x^2}{4\varepsilon^2} e^{-x/2}\rho(1 - \tau^2)\, T\, e^{-x/2} \tag{10}$$

$$\mathcal{B} = \frac{x}{2}(4Z\rho - 1 + \tau^2). \tag{11}$$

Il reste à exprimer l'opérateur énergie cinétique T en fonction des variables x, ρ et τ, et à effectuer le produit $T \exp(-x/2)$ Le résultat peut se mettre sous forme condensée en posant, comme en PI,

$$\begin{aligned}\mathcal{L} = {} & (1 + \tau^2)\,\partial_\rho[\rho(1 - \rho^2)\,\partial_\rho + \tau(1 - \rho^2)\,\partial_\tau] \\ & + \partial_\tau[\tau(1 + \tau^2)(1 - \rho^2)\,\partial_\rho + \rho(1 - \tau^4)\,\partial_\tau]\end{aligned} \tag{12}$$

$$\mathcal{M} = \tau^2(1 - \rho^2)\,\partial_\rho + \rho\tau(1 - \tau^2)\,\partial_\tau. \tag{13}$$

L'opérateur $\mathcal{A}$ s'écrit alors

$$\begin{aligned}\mathcal{A} = {} & -x^2 \rho(1 - \tau^2)(\partial^2_{x^2} - \partial_x) \\ & -\mathcal{L} + 4\mathcal{M} - x(1 - 2\,\partial_x)\,\mathcal{M} - 4x\rho\,\partial_x + 2x\rho\end{aligned} \tag{14}$$

Il ne dépend plus de ε ; l'opérateur (9) est donc fonction linéaire de ε.

La fonction (7) est solution de l'équation de Schrödinger (5) si la fonction φ vérifie

$$\mathcal{O}\varphi \equiv (\varepsilon\mathcal{A} - \mathcal{B})\,\varphi = 0. \tag{15}$$

Pour que la solution soit physiquement acceptable, il faut que φ soit partout régulière sauf pour $x = \infty$, où, cependant, elle ne doit pas augmenter plus vite que $\exp(x/2)$.

2. Choix des fonctions de base. — Les singularités importantes à distance finie de l'équation (15), obtenues en annulant les coefficients des dérivées

secondes, sont toutes situées sur la frontière du domaine de définition de x, ρ et τ. Ce sont

$$x = 0, \quad \rho \text{ et } \tau \text{ quelconque}, \tag{16}$$

$$\rho = 0, \quad \tau = 0, \quad x \text{ quelconque}, \tag{17}$$

$$\rho = 1, \quad \tau = \pm 1, \quad x \text{ quelconque}. \tag{18}$$

Nous allons définir un système de fonctions, partout régulières sauf pour $x = \infty$, qui satisfont à des équations différentielles ou aux dérivées partielles présentant ces mêmes singularités, et qui, par suite, permettront un développement relativement simple de φ. Ce sont des produits de fonctions de x par des fonctions F de ρ et τ. Les calculs effectués en PI ont montré que les premières sont, pour les états symétriques, soit des polynômes de Laguerre $L_p^4(x)$ soit des fonctions $xL_p^5(x)$. Mais la détermination des F n'avait pas été effectuée d'une manière satisfaisante et c'est à ce défaut que nous allons remédier[1].

Le point de départ est une équation aux valeurs propres étudiée par P. Appel et J. Kampé de Ferrié [3] qui s'écrit originalement

$$\partial_\xi[\xi(1-\xi)\,\partial_\xi F - \xi\eta\,\partial_\eta F] + \partial_\eta[\eta(1-\eta)\,\partial_\eta F - \xi\eta\,\partial_\eta F] = kF,$$
$$\xi \geqslant 0, \quad \eta \geqslant 0, \quad \xi + \eta \leqslant 1.$$

Le changement de variables

$$\xi = \frac{1}{2}(\rho - \tau), \qquad \eta = \frac{1}{2}(\rho + \tau),$$

permet de se ramener au domaine de définition de ρ et τ et l'équation devient

$$KF \equiv \partial_\rho[\rho(1-\rho)\,\partial_\rho F + \tau(1-\rho)\,\partial_\tau F] + \partial_\tau[\tau(1-\rho)\,\partial_\rho F + (\rho - \tau^2)\,\partial_\tau F] = kF. \tag{19}$$

Ses singularités coïncident avec (17) et (18). Appel et Kampé de Ferrié ont démontré que le spectre de K est donné par

$$k = -m(m+2) \qquad m = 0, 1, 2, \ldots \tag{20}$$

Les fonctions propres sont des polynômes en ρ et τ, qu'on détermine par une seconde condition. Au lieu de s'en tenir à la condition posée par Appel et Kampé de Ferrié, il est plus avantageux ici d'imposer aux polynômes d'être fonctions propres d'un second opérateur G commutant avec K, et de choisir pour G l'un des opérateurs auto-adjoints envisagés par G. Munschy [4]. C'est l'opérateur désigné primitivement par $\mathfrak{A}_4$ et qui s'écrit, avec les variables ρ et τ,

$$G = \partial_\tau(\rho^2 - \tau^2)\,\partial_\tau. \tag{21}$$

Alors les fonctions F seront définies par

$$KF = -m(m+2)\,F, \tag{22}$$

$$GF = gF. \tag{23}$$

(1) La notation $F(\rho, \tau)$ remplace la notation $Y(\rho, \tau)$ de PI.

La seconde équation se ramène à celle des polynômes de Legendre P_n quand on prend τ/ρ comme variable. Posant alors

$$F = \rho^n\, P_n\left(\frac{\tau}{\rho}\right) J(\rho)$$

et substituant dans (22), on trouve pour J

$$\rho(1-\rho)\,\mathrm{d}^2_{\rho^2} J + [2n + 2 - (2n+3)\,\rho]\,\mathrm{d}_\rho J + (m-n)\,(m+n+2)\,J = 0. \tag{24}$$

C'est l'équation d'une famille de polynômes de Jacobi qui, avec les notations de Morse et Feshbach [5], s'écrivent

$$J_{m-n}(2n+2, 2n+2|\rho) = \frac{(2n+1)\,!}{(m+n+1)\,!}\,\rho^{-2n-1}\,\frac{\mathrm{d}^{m-n}}{\mathrm{d}\rho^{m-n}}\,[\rho^{m+n+1}(1-\rho)^{m-n}] \tag{25}$$

$$n < m. \tag{26}$$

Ainsi les fonctions F sont définies par

$$F_{mn} = \rho^n\, P_n\left(\frac{\tau}{\rho}\right) J_{m-n}(2n+2, 2n+2|\rho), \tag{27}$$

$$KF_{mn} = -m(m+2)\,F_{mn}, \tag{28}$$

$$GF_{mn} = -n(n+1)\,F_{mn}. \tag{29}$$

Elles ont en τ la parité de n. Les fonctions paires seront notées $F_{mn}^{(s)}$. Elles permettent de former les fonctions d'onde des états symétriques. Les fonctions impaires, qui seront désignées par $F_{mn}^{(a)}$, servent pour les états antisymétriques. Les fonctions F forment un système orthogonal avec la densité 1.

$$\int_0^1 \mathrm{d}\rho \int_{-\rho}^{+\rho} F_{kl}\, F_{mn}\, \mathrm{d}\tau = \frac{1}{(m+1)\,(2n+1)}\left[\frac{(m-n)\,!\,(2n+1)}{(m+n+1)\,!}\right]^2 \delta_{km}\,\delta_{ln}. \tag{30}$$

Les premières polynômes ont les expressions suivantes

$$F_{00}^{(s)} = 1, \qquad F_{11}^{(a)} = \tau,$$

$$F_{10}^{(s)} = 1 - \frac{3}{2}\rho, \qquad F_{21}^{(a)} = \tau - \frac{5}{4}\rho\tau,$$

$$F_{22}^{(s)} = \frac{3}{2}\tau^2 - \frac{1}{2}\rho^2, \qquad F_{33}^{(a)} = \frac{5}{2}\tau^2 - \frac{3}{2}\rho^2\,\tau,$$

$$F_{20}^{(s)} = 1 - 4\rho + \frac{10}{3}\rho^2, \qquad F_{31}^{(a)} = \tau - 3\rho\tau + \frac{21}{10}\rho^2\,\tau.$$

Les fonctions de base utilisées pour les états S symétriques seront

$$u_{mnp}(x, \rho, \tau) = \begin{cases} (N_{00p})^{-1/2}\, L_p^4(x)\, F_{00}, \quad p = 0, 1, 2, \ldots \\ (N_{mnp})^{-1/2}\, xL_p^5(x)\, F_{mn}^{(s)}(\rho, \tau), \\ \qquad m = 1, 2 \ldots;\ n \text{ pair } < m. \end{cases} \tag{31}$$

Pour faciliter les calculs qui vont suivre, les facteurs de normation sont définis par

$$N_{00p} = \int_0^\infty x^4 e^{-x}(L_p^4)^2 dx \int_0^1 d\rho \int_{-\rho}^{+\rho} (F_{00})^2 d\tau = \frac{(p+4)!}{p!} \quad (32)$$

$$N_{mnp} = \int_0^\infty x^3 e^{-x}(xL_p^5)^2 dx \int_0^1 d\rho \int_{-\rho}^{+\rho} (F_{mn}^{(s)})^2 d\tau = \frac{(p+5)!\,[(m-n)!\,(2n+1)!]^2}{p!\,(m+1)\,(2n+1)\,[(m+n+1)!]^2}. \quad (33)$$

3. **Résolution de l'équation de Schrödinger.** — Cherchons s'il existe pour la fonction inconnue φ, un développement de la forme

$$\varphi = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{m'} \sum_{p=0}^{\infty} \alpha_{mnp}\, u_{mnp}(x, \rho, \tau) \quad (34)$$

(n pair ; m' plus grand entier pair $\leqslant m$).

Les coefficients α_{mnp} doivent être déterminés de façon que l'action sur φ de l'opérateur $\mathcal{O}$ défini par les équations (9) à (14), soit nulle. Si les u_{mnp} étaient toutes orthogonales avec la même fonction de poids, il suffirait de calculer les éléments de matrice de $\mathcal{O}$ et de développer $\mathcal{O}\varphi$ suivant les u_{mnp}. Ici une petite complication surgit parce que la fonction de poids est $x^3 e^{-x}$ pour les u_{00p} et $x^4 e^{-x}$ pour les u_{mnp} quand m n'est pas nul. Nous allons montrer que cette difficulté peut être aisément surmontée.

Les propriétés des u_{mnp} entraînent des simplifications notables dans le résultat de leur transformation par $\mathcal{O}$. Avec des notations claires par elles-mêmes,

$$\mathcal{O}L_p^4 F_{00} = \mathcal{O}_{00p}^{00p}\, xL_p^4 F_{00} + \sum_{qrs}\sum\sum \mathcal{O}_{00p}^{qrs}\, xL_s^5 F_{qr}^{(s)}, \quad (35)$$

$$\mathcal{O}xL_p^5 F_{mn}^{(s)} = \sum_s \mathcal{O}_{mnp}^{00s}\, xL_s^4 F_{00} + \sum_{qrs}\sum\sum \mathcal{O}_{mnp}^{qrs}\, xL_s^5 F_{qr}^{(s)}. \quad (36)$$

Ces équations résultent de la façon dont les u_{mnp} dépendent de x et sont déjà implicitement contenues dans PI. Ce qui est nouveau ici, c'est d'abord l'orthogonalité, avec la fonction de poids $x^3 e^{-x}$, des fonctions $xL_s^4 F_{00}$, $xL_s^5 F_{qr}^{(s)}$ aux fonctions $L_p^4\ F_{00}$ $xL_p^5 F_{mn}^{(s)}$. En adoptant la notation

$$(y, \mathcal{O}y) = \int_0^\infty e^{-x} x^2 dx \int_0^1 d\rho \int_{-\rho}^{+\rho} y\,\mathcal{O}y\, d\tau, \quad (37)$$

et en utilisant les normations (32) et (33), nous obtenons

$$\begin{aligned}
\mathcal{O}_{00p}^{00p} &= (N_{00p})^{-1}\,(L_p^4 F_{00},\ \mathcal{O}L_n^4 F_{00}),\\
\mathcal{O}_{00p}^{qrs} &= (N_{qrs})^{-1}\,(xL_s^5 F_{qr}^{(s)},\ \mathcal{O}L_p^4 F_{00}),\\
\mathcal{O}_{mnp}^{00s} &= (N_{00s})^{-1}\,(L_s^4 F_{00},\ \mathcal{O}xL_s^5 F_{qr}^{(s)}),\\
\mathcal{O}_{mnp}^{qrs} &= (N_{qrs})^{-1}\,(xL_s^5 F_{qr}^{(s)},\ \mathcal{O}xL_p^5 F_{mn}^{(s)}).
\end{aligned} \quad (38)$$

Le progrès essentiel sur le travail exposé en PI est que la plupart des intégrales sont nulles à cause des relations de récurrence, entre les F_{mn}. Ces relations seront établies dans la thèse de doctorat de G. Munschy. On y démontrera que le nombre des intégrales non nulles pour une valeur fixée, soit des indice inférieurs, soit des indices supérieurs est soixante-trois au plus.

Si nous opérons sur les fonctions normées u_{mnp} nous obtenons

$$\mathcal{O}_{mnp}^{qrs} = \left(\frac{N_{mnp}}{N_{qrs}}\right)^{-1/2} (u_{qrs},\ \mathcal{O}u_{mnp}),$$

Les nouveaux coefficients

$$O_{mnp}^{qrs} = (u_{qrs},\ \mathcal{O}u_{mnp}) \quad (39)$$

sont symétriques. Pour établir cette propriété, il faut démontrer que $\mathcal{O}$ est auto-adjoint avec la fonction de poids $x^3 e^{-x}$. Or, d'après (3) et (6), l'élément de volume de l'espace de configuration est proportionnel à $x^5\,\rho(1-\tau^2)$.

Pour deux fonctions ψ et ω telles que

$$\psi = e^{-x/2}\,\varphi, \qquad \omega = e^{-x/2}\,\chi,$$

il résulte de (8) et de l'hermiticité de H, que

$$\int (\psi H\omega - \omega H\psi)\, dv = 2\,(2\varepsilon)^{-5} \int e^{-x} x^2 (\chi\mathcal{O}\varphi - \varphi\mathcal{O}\chi)\, dx\, d\rho\, d\tau = 0,$$

ce qui prouve la propriété énoncée.

Substituons maintenant le développement (34) dans l'équation (15), et annulons les coefficients de xu_{00p} et de u_{mnp}. Nous obtenons le système linéaire

$$\left.\begin{aligned}
\mathcal{F}_{00p} &\equiv O_{00p}^{00p}\,\alpha_{00p} + \sum_{qrs}\sum\sum O_{mnp}^{qrs}\,\alpha_{qrs} = 0,\\
\mathcal{F}_{mnp} &\equiv \sum_s O_{mnp}^{00s}\,\alpha_{00s} + \sum_{qrs}\sum\sum O_{mnp}^{qrs}\,\alpha_{qrs} = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (40)$$

Le nombre des inconnues par équation est soixante-trois au plus. D'après (9), chaque coefficient est fonction linéaire de ε et l'on peut poser

$$O_{mnp}^{qrs} = A_{mnp}^{qrs}\,\varepsilon - B_{mnp}^{qrs}.$$

Les matrices A et B associées aux opérateurs $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}$ sont symétriques. La forme (10) montre que la matrice A est celle d'une forme quadratique définie positive mais on ne peut rien dire de B.

Voici les premières équations (40)

$$\mathcal{F}_{000} \equiv \left(\frac{4}{3}\varepsilon - \frac{9}{4}\right)\alpha_{000} + \left(-\frac{\sqrt{10}}{3}\varepsilon + \frac{7}{\sqrt{10}}\right)\alpha_{100} - \frac{\sqrt{3}}{9}\alpha_{220} - \frac{\sqrt{15}}{180}\alpha_{200} = 0$$

$$\mathcal{F}_{100} \equiv \left(-\frac{\sqrt{10}}{3}\varepsilon + \frac{7}{\sqrt{10}}\right)\alpha_{000} + \left(\frac{184}{5}\varepsilon - \frac{51}{5}\right)\alpha_{100} + \left(\frac{8\sqrt{30}}{105}\varepsilon + \frac{8\sqrt{30}}{105}\right)\alpha_{220} + \left(-\frac{199\sqrt{6}}{105}\varepsilon + \frac{263\sqrt{6}}{105}\right)\alpha_{200} + \ldots = 0$$

$$\mathcal{F}_{220} \equiv -\frac{\sqrt{3}}{9}\alpha_{000} + \left(\frac{8\sqrt{30}}{105}\varepsilon + \frac{8\sqrt{30}}{105}\right)\alpha_{200} + \left(\frac{1\,328}{63}\varepsilon - \frac{75}{4}\right)\alpha_{220} + \left(\frac{8\sqrt{5}}{315} - \frac{3\sqrt{5}}{35}\right)\alpha_{200} + \ldots = 0.$$

L'équation en $\mathcal{F}_{100}$ comprend douze termes, celle en $\mathcal{F}_{220}$, vingt-quatre. Nous pouvons nous donner arbitrairement un certain nombre d'inconnues α_{mnp} et calculer toutes les autres de proche en proche. Par exemple, dans la première équation, trois inconnues sont arbitraires et la quatrième s'exprime en fonction des premières. Nous déterminons bien, ainsi, pour une valeur quelconque de ε, une solution de l'équation de Schrödinger mais cette solution présentera en général pour $x = \infty$ une singularité qui empêchera la normation. Il y a exception si le déterminant est nul

$$\mathcal{D} = |A\varepsilon - B| = 0. \qquad (41)$$

Toute racine positive ε_i de cette équation correspond à une solution physiquement acceptable. Elle détermine une fonction φ_i, une fonction d'onde ψ_i et un niveau d'énergie E_i

$$\psi_i = e^{-\varepsilon_i s}\rho_i\left(s, \frac{r_{12}}{s}, \frac{r_1 - r_2}{s}\right), \; E_i = -\varepsilon_i^2.$$

Dans la pratique, on opèrera avec un nombre fini N de termes dans le développement (34) et on annulera les N premières formes (40). Les racines ε_i' du déterminant $\mathcal{D}_N$ du système seront des valeurs approchées des ε_i. Les fonctions propres approchées correspondantes vérifieront, d'après leur construction même,

$$(\psi'_i,\; H\psi'_i) = -\varepsilon_i'^2(\psi',\; \psi'). \qquad (42)$$

La valeur moyenne de l'énergie pour la fonction ψ_i' est donc $-\varepsilon_i'^2$ et, comme dans la méthode de variation, $-\varepsilon_i'$ est une approximation par excès de la valeur asymptotique $-\varepsilon_i$.

Les questions d'approximation numérique seront traitées dans un prochain article.

Manuscrit reçu le 12 janvier 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pluvinage (P.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 675.
[2] Pluvinage (P.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2109.
[3] Appel (P.) et Kampé De Ferrié (J.), Fonctions hypergéométriques et hypersphériques, polynomes d'Hermite, Gauthier-Villars, Paris, 1926.
[4] Munschy (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 767.
[5] Morse (P. M.) et Feshbach (H.), Methods of Theoretical Physics, Mc-Graw-Hill Book Co, New-York, 1953, p. 780.

NOUVELLES MESURES DES RAPPORTS GYROMAGNÉTIQUES DU FER ET DU NICKEL

Par ANDRÉ J. P. MEYER et SHELDON BROWN (1),
Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg.

I. **Introduction.** — Le rapport gyromagnétique d'un corps magnétique est défini par le rapport de son moment cinétique total à son moment magnétique total. Dans une expérience gyromagnétique on observe la variation de l'une de ces grandeurs entraînées par la variation de l'autre : $\rho = \Delta J / \Delta M$. En ramenant le phénomène à l'échelle atomique :

$$\rho = \frac{\Delta(J_{\text{spin}} + J_{\text{orbite}})}{\Delta(M_{\text{spin}} + M_{\text{orbite}})}$$

et en introduisant

$$\frac{J_{\text{spin}}}{M_{\text{spin}}} = \frac{mc}{e} \quad \text{et} \quad \frac{J_{\text{orb.}}}{M_{\text{orb.}}} = \frac{2mc}{e}$$

on obtient

$$\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1 + \frac{\Delta M_{\text{orb.}}}{\Delta(M_{\text{spin}} + M_{\text{orb.}})}.$$

Suivant la contribution relative du moment orbital au moment total le rapport gyromagnétique exprimé en unités $\left(\frac{mc}{e}\right)$ sera donc un nombre égal ou supérieur à 1 si M_{spin} et M_{orb} sont de même sens.

En 1953, les résultats expérimentaux connus pour les ferromagnétiques étaient peu concordants : suivant les auteurs, les rapports gyromagnétiques se groupaient près de $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}00$ (Chattock et Bates [1], Sucksmith et Bates [2], Coeterier [3], Meyer [4]) soit en valeurs légèrement supérieures à 1,00 (Barnett [5], Ray Chaudhuri [6], Kikoin et Gubar [7], Barnett et Kenny [8], Scott [9], [10]) sans concordance marquée entre elles.

La précision des expériences récentes permettait de supposer qu'une erreur systématique devait affecter l'un de ces groupes de résultats. C'est afin de mettre en évidence cette erreur que fut décidée la construction d'un nouvel appareil de mesure de l'effet Einstein-de Haas bénéficiant de l'expérience du laboratoire de S. J. Barnett, et de celui de Strasbourg. C'est au cours de la réalisation de ce nouvel appareil de mesure que put être mise en évidence l'erreur systématique qui affectait le groupe des résultats à $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) \approx 1{,}00$ [10]. Il s'agissait d'une erreur commise dans la détermination de la valeur angulaire de l'amplitude de résonance dans l'effet Einstein-de Haas. Cette amplitude est généralement déterminée par lecture sur une échelle de la déviation d'un faisceau lumineux réfléchi par un miroir porté par le système oscillant, l'échelle se trouvant à une distance connue du miroir. Cette détermination est exacte à condition qu'il n'y ait pas de lentille entre le miroir et l'échelle. Cependant dans la plupart des dispositifs expérimentaux on utilise un miroir plan devant lequel on dispose une lentille qui est traversée deux fois par le faisceau lumineux. Dans ce cas la distance optique à utiliser dans la détermination de la déviation angulaire est celle de la lentille à l'échelle. Il semble que toutes les mesures de l'effet Einstein-de Haas à l'exception de celles utilisant la méthode de zéro, soient affectées de cette erreur qui se traduit par un abaissement de quelques pour cent des rapports gyromagnétiques.

Il fut heureusement possible de corriger les principales mesures antérieures affectées de cette erreur (Meyer, Scott) et de constater enfin pour plusieurs substances, dont le fer, un bon accord entre les différents résultats. Les désaccords subsistants pouvaient être attribués à des erreurs non systématiques d'une expérience très délicate ou à des défauts des substances comme dans le cas du nickel par exemple (voir chapitre V).

Après la découverte de cette erreur systématique la mise au point de l'appareil fut achevée, en vue de procéder à de nouvelles mesures sur les principaux ferromagnétiques pour lesquels la concordance des résultats antérieurs laissait encore à désirer.

II. **L'appareil de mesure.** — Le nouvel appareil de mesure de l'effet Einstein-de Haas utilise comme l'ancien la méthode de résonance forcée dont nous rappelons brièvement le principe. L'aimantation de la substance est inversée synchroniquement, lors de chaque passage à la position d'équilibre, par un dispositif électronique. Un spot lumineux étroit est réfléchi par le miroir porté par le système oscillant et passe périodiquement sur une fente disposée devant une cellule photoélectrique ; son emplacement coïncide avec la position d'équilibre du spot. La cellule photoélectrique actionne l'inverseur du courant de la bobine d'aimantation. Celle-ci a été choisie mobile afin d'éviter les interactions

(1) A présent à Fresno State College, Californie.

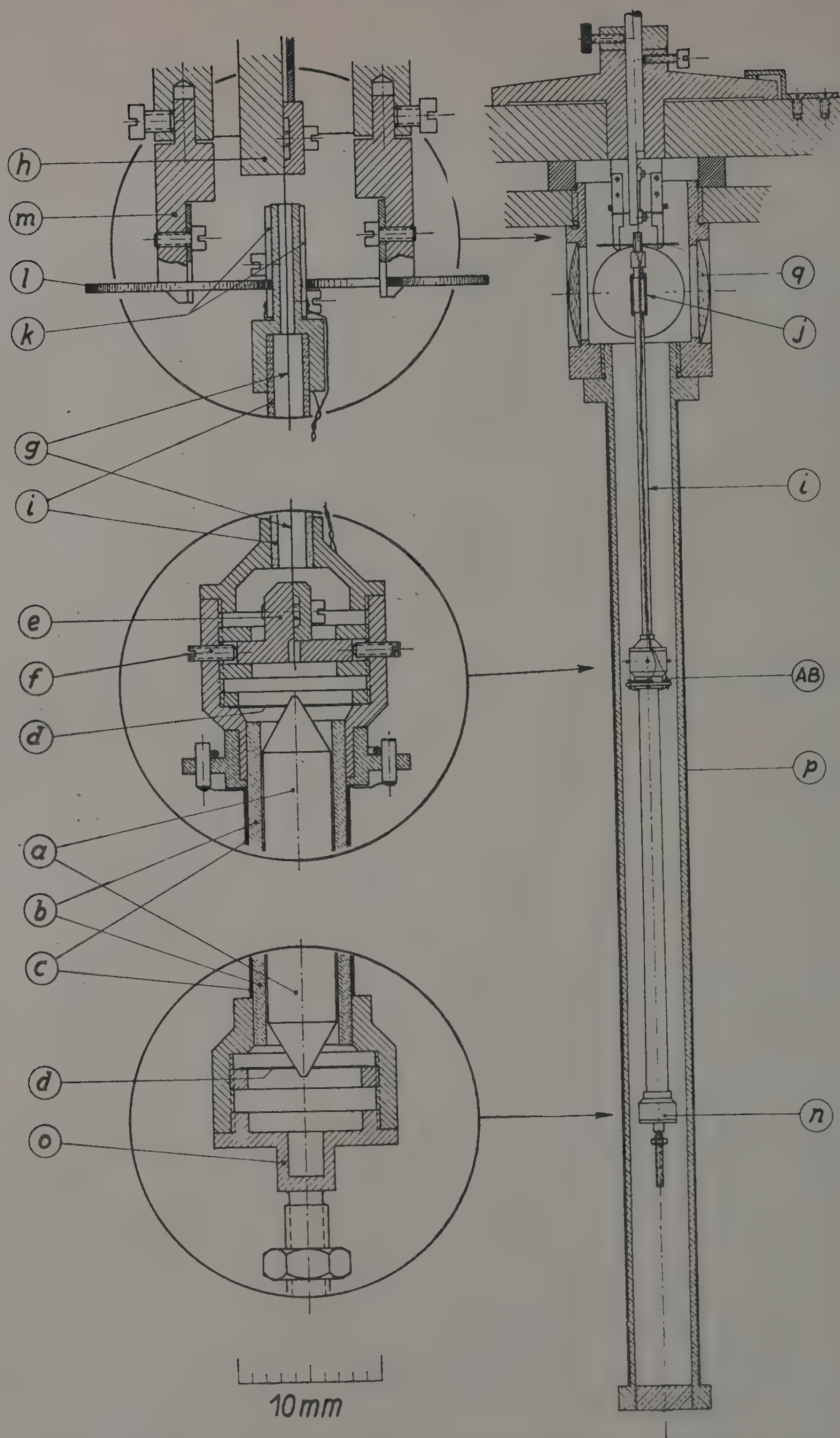


FIG. 1. — Coupe schématique de la tête de torsion et du système oscillant entouré de la bobine de mesure du moment magnétique. Pour la nomenclature, voir chapitre II.

indésirables entre les composantes horizontales du moment de la substance et du champ de la bobine.

Dans ce cas, le rapport gyromagnétique se déduit des données expérimentales par la formule suivante tenant compte de l'effet gyromagnétique propre des électrons de conduction du courant dans la bobine d'aimantation :

$$\rho = \frac{\pi}{16}\frac{f(2A)}{M.l} - \left(\frac{2mc}{e}\right)\frac{M'}{M}$$

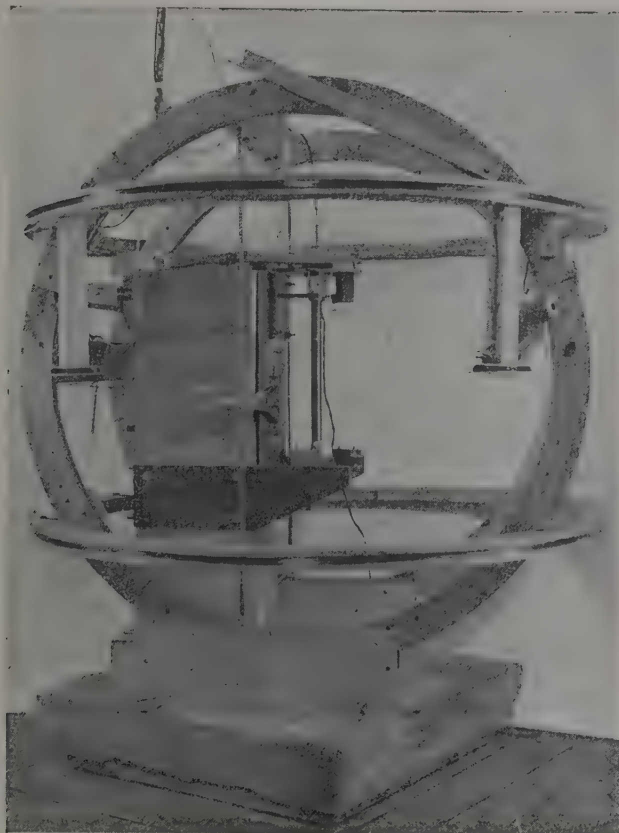


FIG. 2. — Vue d'ensemble du nouvel appareil de mesure de l'effet Einstein-de Haas.

où :

M : moment magnétique de la substance étudiée ;
M' : moment magnétique de la bobine ;
$\frac{2mc}{e}$: rapport gyromagnétique des électrons de conduction $= 1{,}1370.10^{-7}$;
$2A$: double amplitude de résonance ;
l : longueur du rayon optique ;
f : coefficient de frottement du système $= 2I\delta/T$;

avec :

I : moment d'inertie ;
δ : décrément logarithmique.
T : période du système pendant la mesure de δ.

A l'exception de la bobine d'aimantation mobile, le principe de l'appareil est identique à celui déjà utilisé au laboratoire P. Weiss et à la description détaillée duquel on pourra se référer [4] ; dans la suite nous limiterons la description du nouvel appareil à ses points essentiels. On trouvera dans la littérature de nombreuses discussions de la méthode de mesure et des multiples erreurs expérimentales à éliminer (Coeterier [3], Meyer [4], Barnett et Kenny [8]).

1° LE SYSTÈME OSCILLANT. — Celui-ci est représenté en coupe sur la figure 1. La substance (a) à étudier se présente sous forme de tige de 153 mm de long et de 4,7 mm de diamètre maximum, aux extrémités taillées en cônes de 60°, dont le coefficient de champ démagnétisant est d'environ 0,04. Ces tiges sont introduites par le bas dans un tube de quartz (b) portant la bobine d'aimantation (c) :

99 spires/cm sur 14 cm de long d'un fil de cuivre émaillé de 0,19 mm de diamètre, en deux couches. La tige est bloquée entre deux minces disques élastiques de cuivre-béryllium (d) solidaires chacun d'un écrou.

Le haut du système oscillant est conçu de façon à permettre l'alignement de l'axe de la tige à étudier avec la verticale, c'est-à-dire réduire au minimum la composante horizontale du moment magnétique ; à cet effet la tête de fixation (e) du fil de suspension peut être déplacée au moyen de trois vis à faible pas (f) dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation. Le fil de suspension (g) est un fil de tungstène de 0,02 mm de diamètre et de 15 cm de long recuit, sous une tension équivalente à celle donnée par le poids du système, dans une atmosphère d'hydrogène près de 1 000 °C : on évite ainsi les déplacements lents de la position d'équilibre par suite de fluage du fil. Ce fil est fixé à la tête de torsion (h), qui peut tourner autour de son axe. Un tube de quartz (i), mince et transparent, porte deux miroirs plans (j) permettant les mesures dans deux azimuths différents de 180°. Deux fils torsadés faisant suite à un petit inverseur AB monté sur la flasque supérieure de la bobine amènent le courant à deux plaquettes (k). Deux spiraux d'or pur (l) convenablement formés et recuits assurent le passage du courant vers les bornes fixes (m) solidaires de la tête de suspension.

Le bas (n) du système oscillant peut être pris dans un système de blocage amovible, visible sur la figure 2 ; il porte un système support (o) pour les disques servant à la mesure du moment d'inertie. L'ensemble est fixé à une pierre qui repose sur une voûte du bâtiment par l'intermédiaire de 4 blocs épais de caoutchouc. Ce dispositif assurait au système oscillant une stabilité suffisante : de nuit entre 24 et 5 heures les oscillations parasites du système au repos étaient d'environ 0,1 mm.

Le courant d'aimantation est fourni par des accumulateurs et est stabilisé par un élément ferhydrogène pour éviter toute variation accidentelle du courant pendant les expériences. L'inversion automatique du courant est assurée par deux relais polarisés Siemens, actionnés par un appareillage électronique identique à celui utilisé dans les expériences antérieures effectuées au laboratoire [4]. Un inverseur d'asymétrie I-II est monté entre l'inverse: r automatique et la bobine d'aimantation. La position de la fente placée devant la cellule photoélectrique concorde avec la position d'équilibre du système. Une vis, micrométrique, permet de la déplacer durant l'expérience en cas de déplacement du zéro. La largeur de son ouverture est de quelques dixièmes de millimètres.

2° Mesures des moments. — Celles-ci se font par mesure de la f. e. m. induite lors d'une inversion de moment dans une bobine p (*fig.* 1 et *fig.* 2) de champ connu, qui entoure le système oscillant. L'enroulement de cette bobine est porté par un tube de plexiglass fileté, sa longueur est de 35,3 cm, son diamètre de 2,7 cm. Le nombre mesuré de spires/cm est de 33,348 ± 0,006. La constante moyenne de la bobine sur la longueur de la tige est alors $H/i = 417{,}63 \pm 0{,}07$. Cette bobine est fixée à une pièce comportant trois fenêtres de passage (q) des rayons lumineux. Celle-ci s'applique hermétiquement contre le support de la tête de suspension et, pour permettre l'accès au système oscillant, est amovible vers le bas, guidée dans son déplacement par un rail fraisé dans une planchette fixée à la pierre supportant toute l'installation (*fig.* 2).

L'étalonnage de la mutuelle Hartmann et Braun de 0,01 Henry qui a servi d'étalon pour nos mesures a été confié au Laboratoire Central des Industries Électriques et à la Physikalisch-Technische Bundesanstalt ; les deux étalonnages concordent à 0,04 % près donnant une valeur moyenne de 0,009958 Henry. La précision des mesures du moment doit être de 0,1 %.

3° Compensation des champs terrestres. — Celle-ci est assurée pour la composante NS par un jeu de bobines de Helmholtz de 126 cm de diamètre. Une bobine rectangulaire (100 × 63 cm) assure la compensation de la composante EO résiduelle. La composante verticale est compensée par deux autres bobines de Helmholtz de 145 cm de diamètre. Celles-ci peuvent chacune pivoter autour d'un axe fixe pour permettre l'accès à l'appareil. Enfin quatre petites bobines situées dans un plan perpendiculaire à l'axe de la substance à étudier assurent la compensation des gradients de champ [11]. La compensation des champs horizontaux est effectuée par l'intermédiaire des indications d'un magnétomètre à cadre mobile [4], celle de la composante verticale à l'aide d'une bobine tournante, celle des gradients à l'aide d'un magnétomètre dipolaire [11].

Deux magnétomètres disposés à deux mètres du système oscillant indiquent les varitions du champ terrestre en intensité et en direction pendant l'expérience. Deux graphiques de correspondance entre les indications de ces deux magnétomètres et les valeurs des champs dans l'espace de mesure, préalablement établis, permettent d'assurer une compensation continue pendant l'expérience.

4° Mesure du moment d'inertie. — Elle est classique. Deux jeux, chacun de trois disques de moment d'inertie différents et de même poids permettent de déterminer le moment d'inertie à environ 0,1 % près ; cette précision a été difficile à obtenir.

5° Mesure du décrément logarithmique. — Elle a été faite par enregistrement photographique

des oscillations libres du système, la substance étant maintenue dans le champ de mesure. Une moyenne de 10 lectures différentes permet d'obtenir une précision d'environ 0,1 à 0,2 %.

6° Mesure de la déviation angulaire. — L'amplitude de résonance du système est mesurée sur une échelle de lecture située à 4 mètres du système oscillant. L'exiguïté du local disponible a exigé l'utilisation d'un miroir fixe dont la planéité a été vérifiée par interférométrie. Dans le montage le rayon lumineux passe deux fois par la lentille disposée devant le miroir tournant, le rayon optique à utiliser dans le calcul de la déviation angulaire est donc dans ce cas celui qui va de l'échelle au centre optique de la lentille. Sa longueur a dû être mesurée de façon indirecte en utilisant les deux miroirs plans montés sur le système oscillant : on fait tourner celui-ci d'un angle qui est déterminé par la déviation observée par lunette sur une échelle située à distance exactement connue de l'un des miroirs. Sur l'échelle de mesure on observe en même temps le déplacement d'un spot produit par la rotation du second miroir : la déviation angulaire du système étant connue on en déduit la longueur du rayon optique qui était de 390,8 cm $\pm$ 0,1.

III. **Les substances étudiées.** — 1° La tige de fer étudiée a été usinée dans un cylindre de fer Armco ; son poids est de 20,62 grammes. L'analyse effectuée par les services de l'I. R. S. I. D. indique la répartition suivante des impuretés :

C 0,02 %
Si 0,02 %
Mn 0,042 %
S 0,029 %
P 0,007 %

L'aimantation spécifique à saturation de ce fer est en u. e. m./c. g. s. de $\sigma_{\infty,0°K} = 222,4$; à température ambiante $\sigma_{\infty,288°K} = 217,7$ avec une dureté magnétique $a = 8$.

La tige de nickel a été coulée [4] à partir d'un nickel ex carbonyle de l'I. G.-Farben. Son poids est de 16,16 grammes. L'analyse de l'I. R. S. I. D a montré que ce nickel était pur à 99,9 % au moins. Son aimantation à saturation est de 58,89, à comparer à celle de 58,90 mesurée sur un nickel spectroscopiquement pur de Johnson-Matthey à 99,99 % de pureté ; à température ambiante $\sigma_{\infty,288°K} = 55,33$ avec $a = 12$. Le point de Curie est de 360 °C.

IV. **Les mesures.** — Les mesures ont été effectuées entre 24 heures et 5 heures lorsque les perturbations mécaniques et électromagnétiques sont les plus faibles. Avant chaque expérience il convient de réduire au minimum ou de vérifier la composante horizontale du moment magnétique de la tige. La qualité du réglage obtenu est jugée d'après

TABLEAU I

Détails numériques de 2 expériences gyromagnétiques complètes. Unités c. g. s.

Mesures			M_{uem}	$\sigma_{spec\ uem}$	M'_{uem}	I	δ	T	l	2 A	$\rho\left(\frac{e}{mc}\right)$	$\overline{\rho\left(\frac{e}{mc}\right)}$
Fer	1 A	α	1457,9	70,70	11,11	3,196	0,01172	3,289	390,8	I : 7,64	1,039	1,039
										II : 7,64	1,039	
		β	1457,9	70,70	»	»	0,01172	3,289	»	I : 7,66	1,042	
										II : 7,67	1,044	
	2 B	α	1460,6	70,83	»	»	0,01128	3,264	»	I : 7,89	1,040	
										II : 7,88	1,039	
		β	1460,6	70,83	»	»	0,01128	3,264	»	I : 7,86	1,035	
										II : 7,86	1,035	
Nickel	1 A	α	474,80	29,38	»	2,936	0,01149	3,148	»	I : 2,90	1,110	1,080
										II : 2,945	1,127	
		β	476,79	29,50	»	»	0,01134	3,149	»	I : 2,865	1,076	
										II : 2.89	1,085	
	3 B	α	476,32	29,47	»	»	0,01116	3,149	»	I : 2,93	1,108	
										II : 2.79	1,030	
		β	476,32	29,47	»	»	0,01134	3,148	»	I : 2,805	1,052	
										II : 2,800	1,054	

l'amplitude de résonance atteinte par le système après une cinquantaine d'inversions du courant de la bobine d'aimantation en avance de phase de 90° sur l'oscillation dans un champ terrestre non compensé ; après réglages cette amplitude n'atteignait que quelques centimètres. Avant chaque mesure la substance étudiée a été soigneusement désaimantée par application d'un champ alternatif décroissant. L'expérience est faite par l'observation de l'amplitude de résonance qui est précédée et suivie de mesures du moment magnétique et décrément logarithmique. Il s'est avéré indispensable de répéter l'expérience pour différentes combinaisons de position des inverseurs d'asymétrie et d'orientation d'azimuth du système oscillant.

Si A et B désignent les deux positions de l'inverseur de courant monté sur le système oscillant, I et II celle de l'inverseur suivant l'inverseur automatique, α et $(\alpha + 180°) = \beta$ deux azimuths du système oscillant, on peut schématiser la séquence expérimentale d'une nuit par :

$$A\alpha I, \quad A\alpha II, \quad A(\beta)II, \quad A(\beta)I,$$

la moyenne de ces quatre expériences éliminant l'effet I-II et l'effet α-β. Afin d'éliminer l'effet A-B il faut procéder ensuite à une expérience :

$$B\alpha I, \quad B\alpha II, \quad B(\beta)II, \quad B(\beta)I.$$

Comme cette séquence est mesurée au cours d'une autre nuit, les conditions expérimentales ne sont pas exactement identiques pour les expériences A et B : leur moyenne ne peut prétendre éliminer strictement l'effet ; à fin de plus de sûreté il est donc nécessaire de répéter les expériences.

Au tableau I figurent tous les chiffres afférents à deux mesures complètes, l'une du fer, l'autre du nickel. Toutes les grandeurs sont exprimées en unités c. g. s. Au tableau, en plus des données nécessaires au calcul de ρ on a fait figurer l'aimantation spécifique atteinte par l'échantillon au cours des expériences. Dans les tableaux II et III sont rassemblés les résultats de l'ensemble des expériences.

V. **Discussion des résultats.** — 1° Fer. — La moyenne des quatre expériences complètes est : $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}035 \pm 0{,}002$ (2). L'examen des résultats partiels figurant au tableau II montre que dans le cas du fer les effets d'azimuths et de perturbations périodiques asymétriques sont nuls en moyenne et faibles pour les mesures individuelles. Ce résultat paraît donc très sûr. L'erreur absolue maxima provenant des mesures secondaires

TABLEAU II

Rapports gyromagnétiques mesurés du fer en unités $\left(\frac{mc}{e}\right)$.

Mesures	Poids	α I	α II	$\bar{\alpha}$	β I	β II	$\bar{\beta}$	$\overline{\alpha\beta}$
1 A	1	1,039	1,039	1,039	1,042	1,044	1,043	1,041
2 B	1	1,040	1,039	1,039	1,035	1,035	1,035	1,037
3 B	1	1,035	1,032	1,033	1,037	1,037	1,037	1,035
4 B	1	1,044	1,040	1,042	1,031	1,030	1,031	1,036
5 B	1	1,031	1,029	1,030	1,031	1,029	1,030	1,030
6 A	1	1,035	1,038	1,036	1,030	1,031	1,030	1,033
7 A	1	1,033	1,034	1,033	1,033	1,037	1,035	1,034
8 A	1	1,025	1,028	1,027	1,041	1,044	1,042	1,034

$\bar{I}$: 1,035 $\quad \bar{\alpha}$ 1,035 $\quad \bar{A}$ 1,036

$\overline{II}$: 1,035 $\quad \bar{\beta}$ 1,035 $\quad \bar{B}$ 1,034

Moyenne finale : 1,035 ± 0,002

(mesures de M, I, l) qui est la même pour toutes les expériences et peut donc entâcher le résultat final est estimée à environ 0,2 % dans le cas le plus défavorable. L'erreur totale maxima serait donc de ± 0,004. Ce résultat est en parfait accord avec ceux de Barnett [5] et de Barnett et Kenny [8], avec les mesures antérieures effectuées au laboratoire P. Weiss [4], [10], ainsi qu'avec les premières mesures de Scott [9], [10].

2° Nickel. — La moyenne pondérée de 9 expériences complètes est : $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}078 \pm 0{,}003$. L'examen des résultats partiels figurant au tableau III montre que l'effet I-II est ici encore négligeable en moyenne bien que déjà important pour une mesure individuelle. Par contre, l'effet d'azimuth moyen et l'effet A-B moyen atteignent 2 % du résultat final. Il nous semble que ce résultat soit en rapport avec la dureté magnétique du nickel déjà notable par rapport à celle du fer : les champs de dispersion sont peut-être plus importants le long de la tige occasionnant des effets de perturbation

(2) Une série de 4 expériences préliminaires avait donné $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}037$.

TABLEAU III

Rapports gyromagnétiques mesurés du nickel en unités $\left(\frac{mc}{e}\right)$.

Mesures	Poids	α I	α II	$\overline{\alpha}$	β I	β II	$\overline{\beta}$	$\overline{\alpha\beta}$
1 A	1	1,110	1,127	1,118	1,076	1,085	1,080	1,099
2 A	1	1,107	1,121	1,114	1,076	1,066	1,071	1,092
3 B	1	1,108	1,030	1,069	1,052	1,054	1,053	1,061
4 B	1	1,061	1,041	1,051	1,061	1,053	1,057	1,054
5 B	0,5	1,100	1,078	1,089	1,042	1,032	1,037	1,063
6 B	0,5	1,056	1,038	1,047	1,089	1,064	1,077	1,062
7 A	0,5	1,087	1,112	1,099	1,045	1,103	1,074	1,086
8 A	0,5	1,084	1,086	1,085	1,049	1,109	1,079	1,082
9 A	0,5	1,086	1,082	1,084	1,045	1,074	1,060	1,072
10 B	0,5	1,081	1,083	1,082	1,045	1,033	1,039	1,060
11 B	0,5	1,088	1,092	1,090	1,048	1,061	1,054	1,072
12 B	0,5	1,065	1,070	1,068	1,052	1,068	1,060	1,064
13 A	0,5	1,094	1,086	1,090	1,098	1,084	1,091	1,090
14 A	0,5	1,072	1,066	1,069	1,113	1,102	1,108	1,088
15 A	1	1,113	1,119	1,116	1,059	1,071	1,065	1,090
16 A	1	1,120	1,128	1,124	1,062	1,057	1,060	1,092
17 B	1	1,104	1,097	1,100	1,071	1,067	1,069	1,084
18 B	1	1,082	1,080	1,081	1,069	1,059	1,064	1,073

$\overline{\text{I}}$: 1,079 $\overline{\alpha}$ 1,090 $\overline{\text{A}}$ 1,090

$\overline{\text{II}}$: 1,077 $\overline{\beta}$ 1,066 $\overline{\text{B}}$ 1,066

Moyenne pondérée finale : 1,078 ± 0,003

lorsqu'ils entrent en interaction avec les composantes résiduelles des champs terrestres (effet d'azimuth) ou des circuits d'alimentation de la bobine (effets A-B de permutation des connections de la bobine). L'erreur absolue maxima due aux mesures secondaires est la même que pour le fer : 0,2 %. L'erreur totale maxima possible serait donc d'environ ± 0,005.

Des résultats antérieurs connus, seul celui des premières expériences corrigées de Scott [10] concorde à peu près avec le nôtre. Sur des déchets de tournure du nickel étudiée par cet auteur nous avons mesuré une aimantation spécifique à saturation de 58,83 u. e. m./c. g. s. et un point de Curie $\Theta = 349^o$ à comparer à $\sigma = 58{,}90$ et $\Theta = 360^o$ pour un nickel pur.

Les mesures antérieures effectuées au laboratoire sur le nickel [4] ne sont pas utilisables par suite de la non élimination des importants effets d'asymétrie α-β et A-B.

M. Barnett avait bien voulu mettre à notre disposition la tige de nickel qu'il avait utilisé dans ses propres mesures de l'effet Einstein-de Haas. Ce nickel possède une aimantation spécifique à saturation de 71.04 u. e. m./c. g. s. et un point de Curie à 285 °C. Le nickel III de Barnett était pur à 98,6 %. Les propriétés des substances étudiées par M. Barnett s'écartant sensiblement de celles du nickel pur, il semble difficile de retenir sa valeur de ρ pour le nickel.

Au tableau IV figure l'ensemble des résultats à retenir concernant les mesures des rapports gyromagnétiques du fer et du nickel.

D'après les plus récentes mesures de Scott [12] les rapports gyromagnétiques du Fe, du Ni et des alliages Fe-Ni dépendraient de l'aimantation de ces

TABLEAU IV

Ensemble des résultats valables des mesures des rapports gyromagnétiques du fer et du nickel.

Unités $\left(\frac{mc}{e}\right)$.

	Fer	Nickel
Barnett, 1944	1,035 ±,003	
Scott, 1950	1,038 ±,001	1,089 ±,002
Meyer, 1951	1,033 ±,004	
Barnett et Kenny, 1952	1,037 ±,003	
Scott, 1955	1,068 — 1,042 ±,003	1,110 — 1,093 ±,001
Meyer et Brown, 1956 .	1,035 ±,004	1,078 ±,005

substances. A aimantation croissante le rapport gyromagnétique du fer diminuerait à partir de 1,068 pour tendre vers une valeur limite de 1,042 pour les aimantations supérieures à 80 u. e. m./cm³ ; pour le nickel $\rho\left(\frac{e}{mc}\right)$ passerait dans les mêmes conditions de 1,110 à 1,093. Dans nos expériences les aimantations du fer et du nickel étaient respectivement d'environ 560 et 260 u. e. m./cm³ donc proches de la moitié de la saturation ; c'est-à-dire

qu'aux rapports gyromagnétiques que nous avons trouvés correspondraient les valeurs les plus basses de Scott qui pour le nickel sont supérieures aux nôtres d'environ 1 %. Dans les expériences de Barnett et Kenny les aimantations utilisées sont encore supérieures aux nôtres. Nous n'avons pu effectuer des mesures de ρ en fonction de l'aimantation par suite du manque de sensibilité de notre appareil que nous avons réalisé en vue de l'obtention d'une précision élevée. A propos de ces résultats de Scott il faut encore remarquer que l'effet Barnett qui est une expérience apparemment réalisée dans des conditions correspondant à des champs très faibles donnent des résultats similaires à ceux obtenus par mesure de l'effet Einstein-de Haas avec des aimantations bien supérieures à 80 u. e. m./cm³.

VI. **Conclusions.** — De nouvelles mesures de rapport gyromagnétique donnent pour le fer $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}035 \pm 0{,}004$ et pour le nickel $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}078 \pm 0{,}005$. Après correction de l'erreur systématique affectant certaines expériences antérieures (Meyer, Scott) l'accord est très bon pour les résultats obtenus sur le fer par divers observateurs. Le rapport gyromagnétique du nickel semble être effectivement plus élevé qu'admis jusqu'à présent, les résultats de certaines expériences antérieures (Barnett, Meyer) n'étant pas utilisables pour des raisons qu'on a données. On n'a pu vérifier si, comme l'admet Scott, les rapports gyromagnétiques sont fonction de l'aimantation.

Manuscrit reçu le 10 décembre 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Chattock (A. P.) et Bates (L. F.), *Roy. Soc. Phil. Trans.*, 1923, A **223**, 257.
[2] Sucksmith (W.) et Bates (L. F.), *Proc. Roy. Soc.*, 1923, A **104**, 499.
[3] Coeterier (F.), *Helv. Phys. Acta*, 1932, **5**, 217.
[4] Meyer (A. J. P.), *Ann. Physique*, 1951, **6**, 171.
[5] Barnett (S. J.), *Phys. Rev.*, 1944, **66**, 224.
[6] Ray-Chaudhury (D. F.), *Ind. J. Phys.*, 1935, **9**, 383.
[7] Kikoin et Gubar, *C. R. Acad. Sc.*, U. R. S. S., 1938, **19**, 249.
[8] Barnett (S. J.) et Kenny (G. S.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 723.
[9] Scott (G. G.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 697 ; 1953, **89**. 618.
[10] Brown (S.), Meyer (A. J. P.) et Scott (G. G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 2504.
[11] Brown (S.), inédit.
[12] Scott (G. G.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1241 et 1824 ; 1956, **103**, 561.

UNE FORME SPINORIELLE DES ÉQUATIONS DE L'ÉLECTROMAGNÉTISME

Par G. BODIOU,
Faculté des Sciences de Marseille.

Le présent mémoire est l'application au cas général des principes que nous avons déjà énoncés lors d'un travail sur l'onde plane [6]. Nous pensons que la correspondance entre bivecteurs et spineurs généralisés du second rang qui conduit à remplacer les équations classiques de l'électromagnétisme par certaines de leurs combinaisons linéaires ne présente qu'un intérêt formel. Notre description, en termes de spineurs du premier rang, entre plutôt dans le cadre général de la méthode de fusion de M. L. de Broglie, mais en cherchant à diminuer le plus possible le nombre de degrés de liberté de l'ensemble des spineurs décrivant l'onde électromagnétique, de telle sorte que la correspondance soit très stricte, réciproque si possible, de façon à éviter l'apparition de grandeurs et d'équations parasites, c'est-à-dire non-électromagnétiques.

Notations : Un tenseur, X, étant considéré, la matrice du 4e ordre qui lui correspond bi-univoquement est notée de même : X ; mais un produit de telles matrices est distingué par le signe $\times$ (multiplié par) : $X \times Y$. Le dual, ou supplémentaire, du tenseur X, est noté $\mathrm{D}X$; son conjugué dans l'espace-temps est noté X' ; si X est extrait, par une loi déterminée, du produit tensoriel des spineurs Ψ_1 et Ψ_2, nous le noterons $X(\Psi_1, \Psi_2)$; on sait qu'un tel produit se décompose en un ensemble de tenseurs, savoir : un scalaire : $S(\Psi_1, \Psi_2)$; un vecteur : $V(\Psi_1, \Psi_2)$; un bivecteur : $B(\Psi_1, \Psi_2)$; un trivecteur : $T(\Psi_1, \Psi_2)$; un quatre-vecteur, ou pseudo-scalaire : $Q(\Psi_1, \Psi_2)$. Nous notons $\nabla\Psi$ le spineur ayant pour matrice : $\nabla \times \Psi$. La matrice transposée de X et $\tilde{X}$.

Un spineur Ψ étant donné, nous appelons « lacune » associée à ce spineur, et notons Ψ^-, le spineur symétrique du conjugué, Ψ', de Ψ, par rapport à l'origine. Ψ est la somme de deux semi-spineurs d'espèces différentes : φ et $\dot{\varphi}$: $\Psi = \varphi + \dot{\varphi}$. Pour que Ψ soit confondu avec sa lacune, $\Psi = \Psi^-$, il faut et suffit que : $\dot{\varphi} = \varphi^-$, c'est-à-dire que : $\Psi = \varphi + \varphi^-$. La condition de confusion d'un spineur avec sa lacune peut être, sans modifier les résultats ci-dessous, définie par : $\Psi = \pm \Psi^-$ (équivalence forte des spineurs [6]), au lieu de l'être par l'identité : $\Psi = \Psi^-$; sa condition nécessaire et suffisante est alors que la « densité de spin », $T(\Psi, \Psi')$, soit nulle [6]. Il est important de remarquer que cette notion de « spineur confondu avec sa lacune » ne présente pas l'invariance de jauge de première espèce : $\Psi = \pm \Psi^-$, n'implique pas : $k\Psi = \pm (k\Psi)^-$, pour : $|k| = 1$.

I. **Un bivecteur réel est le dual de la somme des « densités de moment électromagnétique » de deux spineurs confondus avec leurs lacunes.** — Démontrons qu'il existe une infinité, à un paramètre, de décompositions d'un bivecteur B, donné, réel, sous la forme :

$$B = B(\Psi_1, \Psi_1) + B(\Psi_2, \Psi_2), \tag{1}$$

avec :

$$\Psi_1 = \Psi_1^- = \varphi_1 + \varphi_1^-, \quad \Psi_2 = \Psi_2^- = \varphi_2 + \varphi_2^-, \tag{2}$$

(1) équivaut à :

$$B = \mathrm{D}B(\Psi_1, \Psi_1') + \mathrm{D}B(\Psi_2, \Psi_2'), \tag{1'}$$

qui fait apparaître B comme le dual de la somme des « densités de moment électromagnétique » attachées aux spineurs Ψ_1 et Ψ_2.

I, 1. — Pour le prouver, nous utiliserons, d'abord un raisonnement géométrique qui évite le choix d'une représentation particulière des spineurs et souligne le caractère intrinsèque des problèmes étudiés. Ce raisonnement utilise une image à trois dimensions que nous avons déjà définie [6] : elle consiste à faire correspondre au cône isotrope de sommet 0 dans l'espace à quatre dimensions (M), cône dont l'équation est : $g^0_{ik} X^i X^k = 0$, la quadrique (A) qui admet cette équation pour équation homogène dans un espace auxiliaire (m) rapporté à des axes orthonormaux. Le carré tensoriel d'un semi-spineur est un bivecteur totalement isotrope, et tous deux paramètrent un biplan totalement isotrope, ou son image dans (m) qui est une génératrice de (A), de l'un ou de l'autre système.

Nous ferons correspondre, à un bivecteur quelconque de (M), le système de vecteurs glissants, défini par ses éléments de réduction en 0, dans (m) :

$$\mathrm{A} = B^{23}, \quad \mathrm{B} = B^{31}, \quad \mathrm{C} = B^{12},$$
$$\mathrm{L} = B^{14}, \quad \mathrm{M} = B^{24}, \quad \mathrm{N} = B^{34}.$$

Pour qu'un bivecteur soit simple il faut et il suffit que son système image soit équivalent à un vecteur unique.

Si, de plus, ce bivecteur simple est isotrope, le vecteur unique image est tangent à (A).

La décomposition d'un tel bivecteur simple et isotrope en semi-bivecteurs, a pour image la décomposition de son vecteur image en deux vecteurs

glissant respectivement sur les génératrices de (A) qui passent par le contact. Les bivecteurs totalement isotropes, dont ces deux vecteurs sont les images, déterminent, au signe près, les semi-spineurs dont ils sont les carrés tensoriels. Ce raisonnement fonde la correspondance entre une onde électromagnétique plane et un spineur, utilisée en [6].

Mais le bivecteur pour lequel il faut démontrer la décomposition (1), avec les conditions (2), est un bivecteur réel quelconque, ni simple, ni isotrope.

Transformons (1). Cette relation s'écrit :

$$B = B(\varphi_1, \varphi_1) + B(\varphi_2, \varphi_2) + B(\overline{\varphi_1}, \overline{\varphi_1}) + B(\overline{\varphi_2}, \overline{\varphi_2}).$$

Or, $B(\varphi, \varphi)$, où φ est un semi-spineur de 1re espèce, est un bivecteur anti-dual, et $B(\varphi^-, \varphi^-)$, où φ^- est un semi-spineur de 2e espèce, est autodual ; d'où :

$$DB = -(B(\varphi_1, \varphi_1) + B(\varphi_2, \varphi_2)) + (B(\overline{\varphi_1}, \overline{\varphi_1}) + B(\overline{\varphi_2}, \overline{\varphi_2})).$$

La relation (1) équivaut donc aux deux conditions :

$$B - DB = 2(B(\varphi_1, \varphi_1) + B(\varphi_2, \varphi_2)),$$

et : $$B + DB = 2(B(\overline{\varphi_1}, \overline{\varphi_1}) + B(\overline{\varphi_2}, \overline{\varphi_2})),$$

qui, étant conjuguées l'une de l'autre, se réduisent à une seule, par exemple la première.

Sous cette nouvelle forme, le problème équivaut à la décomposition du système de vecteurs glissants image de $(B - DB)$, en deux vecteurs glissants sur des génératrices de même système de la quadrique (A). Ces génératrices seront les images des biplans totalement isotropes des semi-spineurs φ_1 et φ_2. Or on sait que la décomposition d'un système de vecteurs glissants en deux vecteurs est déterminée par le support de l'un d'eux, ici par la donnée d'une génératrice. Or $(B - DB)$ est anti-dual, le premier bivecteur de décomposition, correspondant à un biplan dont l'image est une génératrice, est aussi anti-dual, donc le second bivecteur est anti-dual, donc son biplan a bien pour image une génératrice de même système que la première.

Il y a donc une infinité à un paramètre de telles décompositions, ce paramètre étant celui de la génératrice arbitraire.

Pour achever de déterminer la décomposition, il suffirait d'imposer une seconde relation involutive entre ces deux génératrices ; comme elles appartiennent à un même système, l'image d'une correspondance par retournement d'espace-temps entre les biplans de φ_1 et φ_2 serait une telle relation.

I, 2. — Pour donner une preuve analytique, nous choisirons une représentation élémentaire des spineurs qui mette commodément en évidence les semi-spineurs des deux espèces : par exemple celle de E. Cartan [1].

Posons :

$$\varphi_1 = \|a_1 \quad b_1\|,$$

avec $b_1 = u_1 a_1$, où u_1 est le paramètre du biplan totalement isotrope de φ_1 ou de sa génératrice image ; de même : $\varphi_2 = \|a_2\ b_2\|$, avec : $b_2 = u_2\, a_2$.

La décomposition de $(B - DB)$ écrite plus haut équivaut, [1, § 154], au système :

$$a_1^2\, u_1^2 + a_2^2\, u_2^2 = P$$
$$a_1^2 + a_2^2 = Q$$
$$a_1^2\, u_1 + a_2^2\, u_2 = R$$

où P, Q, R, sont déterminés par B.

Si l'on exclut le cas où $(u_1 - u_2) = 0$, qui correspond à : $\varphi_2 = k\varphi_1$, les deux dernières équations forment un système de Cramer aux inconnues a_1^2 et a_2^2 ; la condition de leur compatibilité avec la première s'écrit :

$$P - R(u_1 + u_2) + Qu_1\, u_2 = 0,$$

qui exprime la correspondance involutive entre u_1 et u_2 prévue géométriquement. Ayant choisi u_1 et u_2 liés par cette condition, le système de Cramer déterminera a_1^2 et a_2^2, c'est-à-dire φ_1 et φ_2, au signe près ; il y a donc bien une infinité, à un paramètre, u_1 par exemple, de solutions pour (1).

I, 3. — Remarques : Dans notre mémoire [6] nous avons utilisé la décomposition suivante de l'onde plane « complexe » :

$$B(\mathrm{M}) = B_0 \exp\left(\frac{2\pi i}{h}\,\mathrm{OP.OM}\right) = B\left(\Psi_0 \exp\frac{\pi i}{h}\,\mathrm{OP.OM},\ \Psi_0 \exp\frac{\pi i}{h}\,\mathrm{OP.OM}\right);$$

où B_0 est un bivecteur simple, isotrope, réel, donné, et où $\Psi_0 = \pm \overline{\Psi_0}$.

On en déduit, pour l'onde plane réelle, $B_0 \cos\frac{2\pi}{h}\,\mathrm{OP.OM}$, la décomposition :

$$B_0 \cos\frac{2\pi}{h}\,\mathrm{OP.LM} = B\left(\Psi_0 \cos\frac{\pi}{h}\,\mathrm{OP.OM},\ \Psi_0 \cos\frac{\pi}{h}\,\mathrm{OP.OM}\right) + B\left(\Psi_0 i \sin\frac{\pi}{h}\,\mathrm{OP.OM},\ \Psi_0 i \sin\frac{\pi}{h}\,\mathrm{OP.OM}\right) = B(\Psi_1, \Psi_1) + B(\Psi_2, \Psi_2),$$

avec :

$$\Psi_1 = \Psi_0 \cos\frac{\pi}{h}\,\mathrm{OP.OM} = \mp \overline{\Psi_1}\ ;$$

$$\Psi_2 = \Psi_0 i \sin\frac{\pi}{h}\,\mathrm{OP.OM} = \mp \overline{\Psi_2},$$

qui est du type (1), Ψ_1 et Ψ_2 étant « fortement équivalents » à ψ_1 et ψZ.

II. **Forme spinorielle des équations de Maxwell-Lorentz.** — II, 1. — Écrivons les équations de

Maxwell-Lorentz, dans le cas où le courant est J :

$$\begin{cases} \partial^i B_{li} = J_l \\ \partial^i DB_{li} = 0. \end{cases}$$

Elles équivalent à l'équation :

$$\partial^i(\mathbf{B} - \mathrm{D}\mathbf{B})_{li} = J_l,$$

jointe à l'équation conjuguée. C'est-à-dire, en utilisant la décomposition de $(\mathbf{B} - \mathrm{D}\mathbf{B})$:

$$\partial^i B_{li}(\varphi_1, \varphi_1) + \partial^i B_{li}(\varphi_2, \varphi_2) = J_l/2.$$

Mais :

$$B_{li}(\varphi, \varphi) = \tilde{\varphi} \times C \times \gamma_l \times \gamma_i \times \varphi,$$

où les γ sont les matrices des vecteurs de la base ; d'où :

$$\partial^i B_{li}(\varphi, \varphi) = 2\tilde{\varphi} \times C \times \gamma_l \times \gamma_i \times \partial^i \varphi,$$

avec $i \neq l$; soit :

$$\partial^i B_{li}(\varphi, \varphi) = 2\tilde{\varphi} \times C \times \gamma_l \times \gamma_i \times \partial^i \varphi - 2\tilde{\varphi} \times C \times \partial^l \varphi,$$

l'indice i, dans le premier terme du second membre, prenant maintenant ses quatre valeurs.

Les équations de l'électromagnétisme s'écrivent donc :

$$\tilde{\varphi}_1 \times C \times \gamma_l \times \nabla\varphi_1 + \tilde{\varphi}_2 \times C \times \gamma_l \times \nabla\varphi_2 - (\tilde{\varphi}_1 \times C \times \partial^l \varphi_1 + \tilde{\varphi}_2 \times C \times \partial^l \varphi_2) = J_l/4.$$

Les φ étant des semi-spineurs de première espèce, elles s'écrivent aussi, avec $K = \gamma_1 \times \gamma_2 \times \gamma_3 \times \gamma_4$:

$$\tilde{\varphi}_1 \times C \times \gamma_l \times K \times \nabla\varphi_1 + \tilde{\varphi}_2 \times C \times \gamma_l \times K \times \nabla\varphi_2 - (\tilde{\varphi}_1 \times C \times \partial^l \varphi_1 + \tilde{\varphi}_2 \times C \times \partial^l \varphi_2) = J_l/4.$$

Or : $\quad V^l(\varphi, \nabla\varphi) = \tilde{\varphi} \times C \times \gamma_l \times K \times \nabla\varphi,$

et : $\quad S(\varphi, \partial^l \varphi) = \tilde{\varphi} \times C \times \partial^l \varphi$;

formons alors une combinaison linéaire des quatre équations précédentes en prenant pour coefficients des $\mathrm{d}x_l$ arbitraires d'univers, coordonnées d'un $\mathrm{d}M$ arbitraire de cet univers ; le système des quatre équations précédentes équivaudra à l'équation unique obtenue en annulant cette forme, qui s'écrit :

$$\mathrm{d}M.(V(\varphi_1, \nabla\varphi_1) + V(\varphi_2, \nabla\varphi_2)) - (S(\varphi_1, \mathrm{d}\varphi_1) + S(\varphi_2, \mathrm{d}\varphi_2)) = \mathrm{d}M.J/4, \quad (3)$$

dans laquelle le . marque des produits scalaires de vecteurs, et où $\mathrm{d}\varphi_1$ et $\mathrm{d}\varphi_2$ sont les différentielles semi-spinorielles correspondant à $\mathrm{d}M$.

II, 2. — Utilisons, maintenant, l'indétermination de la décomposition (1), pour imposer aux spineurs φ_1 et φ_2 une condition supplémentaire destinée à simplifier (3). Nous choisissons la condition :

$$S(\varphi_1, \mathrm{d}\varphi_1) + S(\varphi_2, \mathrm{d}\varphi_2) = 0, \quad (4)$$

Cette condition (4) est satisfaite, par exemple, si l'on impose à φ_1 et φ_2 de se correspondre dans un retournement fixe arbitraire. Ce retournement se traduit par l'équation matricielle $\varphi_2 = b \times \varphi_1$, où b est une matrice bivectorielle telle que : $b^2 = 1$; on sait que : $\tilde{b} \times C = - C \times b$; on trouve alors :

$$S(\varphi_2, \mathrm{d}\varphi_2) = - \varphi_1 \times C \times b^2 \times \mathrm{d}\varphi_1 = - S(\varphi_1, \mathrm{d}\varphi_1),$$

qui est bien (4).

Cette condition (4) est aussi satisfaite si φ_1 et φ_2 sont de la forme :

$$\varphi_1 = \varphi_1^0 f_1(M), \qquad \varphi_2 = \varphi_2^0 f_2(M)$$

où φ_1^0 et φ_2^0 sont des semi-spineurs fixes, et $f_1(M)$ et $f_2(M)$ des fonctions scalaires arbitraires dans l'univers ; les ondes semi-spinorielles utilisées en I,3 dans la décomposition d'une onde plane réelle sont de cette forme. On trouve, dans ce cas :

$$\mathrm{d}\varphi_1 = \varphi_1^0 \, \mathrm{d}f_1 \text{ ; d'où : } S(\varphi_1, \mathrm{d}\varphi_1) = f_1 \, \mathrm{d}f_1 \, S(\varphi_1^0, \varphi_1^0)$$

or : $\quad S(\varphi_1^0, \varphi_1^0) = 0$;

d'où (4).

Vérifions qu'il existe, lorsque B est un champ bivectoriel donné, une infinité à un paramètre de champs semi-spinoriels, solutions de (1) et de l'équation aux différentielles totales (4) :

En conservant la représentation de E. Cartan, déjà utilisée, l'ensemble de (1) et de (4) s'écrit :

$$\begin{cases} a_1^2 u_1^2 + a_2^2 u_2^2 = \mathrm{P} \\ a_1^2 + a_2^2 = \mathrm{Q} \\ a_1^2 u_1 + a_2^2 u_2 = \mathrm{R} \\ a_1^2 \, \mathrm{d}u_1 + a_2^2 \, \mathrm{d}u_2 = 0, \end{cases}$$

dont les conditions de compatibilité pour les inconnues a_1^2 et a_2^2 s'écrivent :

$$\begin{cases} \mathrm{P} - \mathrm{R}(u_1 + u_2) + \mathrm{Q}\, u_1 u_2 = 0 \\ \mathrm{R}(du_1 - du_2) + \mathrm{Q}(u_1 \, du_2 - u_2 \, du_1) = 0. \end{cases}$$

La première de ces équations détermine u_2 en fonction de u_1, et la seconde, devient alors une équation aux différentielles totales pour u_1, qui s'écrit :

$$2\mathrm{d}u_1 = \frac{u_1^2 - P'}{R'^2 - P'}.\mathrm{d}R' + \frac{R' - u_1}{R'^2 - P'}.\mathrm{d}P',$$

avec : $\quad P' = P/Q, \qquad R' = R/Q,$

et dont la condition d'intégralité est :

$$(\mathrm{d}P' \wedge \mathrm{d}R')(u^2 - 2R' u_1 + P') = 0.$$

L'annulation du second facteur étant exclue par la condition $u_2 \neq u_1$, elle se réduit à :

$$\mathrm{d}P' \wedge \mathrm{d}R' = 0, \quad \text{soit : } P' = f(R'),$$

soit encore :

$$F(X, Y, Z) = 0, \quad (4')$$

F étant une fonction homogène arbitraire des coordonnées, X, Y, Z, du semi-bivecteur B-DB.

Ce qui s'applique à des champs satisfaisant à (4').

II, 3. — Forme spinorielle des équations de l'électromagnétisme :

L'équation (3) se réduit, par (4), à :

$$V(\varphi_1, \nabla\varphi_1) + V(\varphi_2, \nabla\varphi_2) = J/4.$$

Nous voulons montrer l'équivalence de cette dernière au système d'équations matricielles spinorielles, symétriques en φ_1 et φ_2 :

$$\begin{cases} 8S(\varphi_1, \varphi_2) \times \nabla \times \varphi_1 = J \times \varphi_2 \\ 8S(\varphi_2, \varphi_1) \times \nabla \times \varphi_2 = J \times \varphi_1. \end{cases} \quad (5)$$

Nous poserons :
$V(\varphi_1, \nabla\varphi_1) = V_1$, $V(\varphi_2, \nabla\varphi_2) = V_2$, $J/4 = j$;
on a donc : $V_1 + V_2 = j$.

V_1 étant le vecteur extrait du produit tensoriel des semi-spineurs φ_1 et $\nabla\varphi_1$, est isotrope et commun aux biplans totalement isotropes de ces semi-spineurs ; de même pour V_2 ; on a donc :

$V_1 \times \varphi_1 = V_1 \times \nabla\varphi_1 = 0$, d'où : $j \times \varphi_1 = V_2 \times \varphi_1$.

Mais $V_2 \times \varphi_1$ est la matrice d'un semi-spineur de seconde espèce dont le biplan contient V_2 ; ce biplan est donc celui de $\nabla\varphi_2$; et, par suite :

$j \times \varphi_1 = p \times \nabla \times \varphi_2$, et : $j \times \varphi_2 = q \times \nabla \times \varphi_1$;

p et q étant des scalaires ; ces équations sont de la forme (5) ; il ne reste qu'à déterminer p et q.

Pour le faire substituons les expressions ci-dessus de $\nabla\varphi_1$ et de $\nabla\varphi_2$ dans l'équation : $V_1 + V_2 = j$; on trouve :

$$\tilde{\varphi}_1 \times C \times \left(\frac{1}{b}\gamma_l \times j - \frac{1}{p} j \times \gamma_l\right) \times \varphi_2 = j_l,$$

ce qui équivaut à :

$$\tilde{\varphi}_1 \times C \times \left(\frac{1}{q} X \times j - \frac{1}{p} j \times X\right) \times \varphi_2 = j.X$$

pour tout vecteur X, arbitraire.

Il suffit qu'elle soit vérifiée pour tout vecteur orthogonal à j et pour j lui-même :
pour X orthogonal à j elle s'écrit :

$$\left(\frac{1}{p} + \frac{1}{q}\right) \tilde{\varphi}_1 \times C \times X \times j \times \varphi_2 = 0,$$

d'où : $p + q = 0$;

pour j elle s'écrit :

$$\frac{2}{q} j^2 \times \tilde{\varphi}_1 \times C \times \varphi_2 = j^2,$$

d'où :

$$q = 2\tilde{\varphi}_1 \times C \times \varphi_2 = 2S(\varphi_1, \varphi_2),$$

ce qui achève de démontrer les (5), compte tenu de l'antisymétrie de $S(\varphi_1, \varphi_2)$.

Réciproquement : (5) implique que j est commun aux 2 triplans déterminés, d'une part par les biplans de φ_1 et de $\nabla\varphi_2$, d'autre part par les biplans de φ_2 et de $\nabla\varphi_1$ (voir figure ci-contre représentant

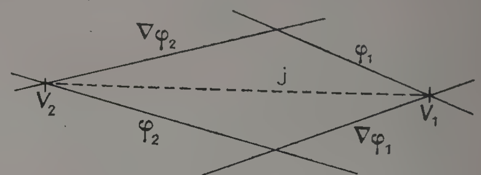


FIG. 1.

les images, dans (m), des éléments considérés). Il en résulte que j est dans le biplan déterminé par V_1 et V_2, donc : $j = x V_1 + y V_2$; revenant aux (5) on prouve que : $x = y = 1$.

Conclusion. — *La solution générale des équations de Maxwell-Lorentz* et de (4′) *se décrit donc sous la forme* (1) *ou* (1′), *à partir de deux semi-spineurs,* φ_1 *et* φ_2, *solutions de* (4) *et de* (5).

(5) équivaut à un système de quatre équations aux dérivées partielles, du premier ordre, à quatre fonctions inconnues qui sont les composantes de φ_1 et φ_2 ; ces équations ne sont pas linéaires par suite de la présence du facteur $S(\varphi_1, \varphi_2)$.

II, 4. — Dans le vide, où $J = 0$, le système (5) se réduit à :

$$\begin{cases} \nabla \times \varphi_1 = 0 \\ \nabla \times \varphi_2 = 0, \end{cases} \quad (5')$$

qui équivaut, par (2) à :

$$\begin{cases} \nabla \times \Psi_1 = 0 \\ \nabla \times \Psi_2 = 0. \end{cases} \quad (5'')$$

Chacune des équations (5″) est une équation de Dirac pour un corpuscule à masse nulle.

(4) équivaut à :

$$S(\psi_1, d\,\psi_1) + S(\psi_2, d\,\psi_2) = 0,$$

Conclusion. — Par (1′), *toute onde électromagnétique dans le vide satisfaisant à* (4′) *peut donc se décrire* (*d'une simple infinité de façons*) *comme duale de la somme des densités de moment électromagnétique de deux corpuscules de Dirac, à masse nulle* (*ou d'un ensemble de tels couples, puisque l'onde n'est pas normée*), *confondus avec leurs lacunes* (*ou ce qui revient au même : à densité de spin nulle*) *liés par* (4).

Manuscrit reçu le 8 décembre 1956.

RÉFÉRENCES

[1] CARTAN (E.), Leçons sur la théorie des spineurs, t. I et II, Hermann édit.

[2] BROGLIE (L. DE), Nouvelle théorie de la lumière, t. I et II, Hermann, édit.

[3] BROGLIE (L. DE), Théorie générale des particules à spin. Gauthier-Villars, édit.

[4] CORSON (E. M.), Introduction to tensors, spinors, and relativistic wave-equations, London, 1954.

[5] GIVENS (W.), Tensors coordinates of linears spaces. *Ann. Math.*, 1937, **38**, 355.

[6] BODIOU (G.), Sur la correspondance entre bivecteurs et spineurs simples et la description corpusculaire des ondes électromagnétiques. *J. Physique Rad.*, avril 1956, **17**, 350.

RÉVERSIBILITÉ ET IRRÉVERSIBILITÉ EN RÉSONANCE NUCLÉAIRE

I

THÉORIE DE LA RELAXATION NUCLÉAIRE DANS LES LIQUIDES

Par JOSEPH SEIDEN,
Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, Avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses.

1. Le problème fondamental de la mécanique statistique des phénomènes irréversibles. — Le problème fondamental de la mécanique statistique des phénomènes irréversibles consiste à éclaircir la contradiction apparente entre la réversibilité par rapport au temps de l'équation de Schrödinger qui régit l'évolution des systèmes matériels et l'irréversibilité du comportement macroscopique de ces systèmes, constatée expérimentalement. Le problème fondamental est de prouver, en partant de l'équation de Schrödinger, que ces systèmes macroscopiques tendent vers un état d'équilibre.

La première étude importante sur l'évolution irréversible d'un système matériel macroscopique isolé S vers son état d'équilibre en mécanique quantique est due à W. Pauli [1]. Pauli écrit l'hamiltonien $\mathcal{H}$ du système S sous la forme

$$\mathcal{H} = K + V \tag{1}$$

K est l'hamiltonien non perturbé, V est une perturbation induisant des transitions entre les niveaux m, n, ..., p, ... de K. L'énergie du système S reste constante, K et V sont indépendants du temps. Si le système S considéré est un gaz par exemple, K représentera l'énergie cinétique et interne de toutes les molécules gazeuses, et V tiendra compte des interactions (chocs) entre ces molécules. Le problème fondamental est alors de déduire de l'équation de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\Phi(t)}{\mathrm{d}t} = \mathcal{H}\Phi(t) \tag{2}$$

les équations « irréversibles par rapport au temps »

$$\frac{\mathrm{d}P_m(t)}{\mathrm{d}t} = -\sum_p W_{mp}\, P_m(t) + \sum_p W_{pm}\, P_p(t) \tag{3}$$

qui donnent une description dynamique de la relaxation. $P_m(t)$ désigne la probabilité pour que le système S soit à l'instant t dans l'état m, W_{mp} est la probabilité de transition de l'état m vers l'état p par unité de temps. Suivant les principes de la mécanique statistique, Pauli introduit un ensemble de Gibbs de systèmes S, chacun des systèmes S de l'ensemble étant représenté par une fonction $\Phi(t)$ particulière. Mais Pauli ne parvient à déduire l'équation (3) à partir de l'équation (2) que moyennant l'hypothèse que les phases des amplitudes complexes de probabilité des diverses fonctions $\Phi(t)$ dans la représentation m, n, ..., p, ... sont réparties au hasard à l'instant initial $t = 0$ et à toute une série d'instants t_1, t_2, ... t_j, ... très nombreux, intermédiaires entre l'instant initial $t = 0$ et les temps de relaxation T_α. Cette hypothèse revient à admettre que

$$(m|\rho(t_j)|p) = \delta_{mp}(m|\rho(t_j)|m) \tag{4}$$

c'est-à-dire que la matrice de densité relative à l'ensemble de Gibbs de systèmes S est diagonale aux divers instant t_j ($j = 0, 1, 2, \ldots$). Mais si l'équation (4) était vérifiée à l'instant t_j, elle ne le serait plus à l'instant t_{j+1} comme on le voit aisément en intégrant l'équation d'évolution de l'opérateur densité

$$\frac{\mathrm{d}\rho(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i\hbar}(\mathcal{H}\rho(t) - \rho(t)\mathcal{H}). \tag{5}$$

L'hypothèse des phases réparties au hasard, invoquée par Pauli pour déduire (3) à partir de (2) ne peut donc être considérée que comme une hypothèse *ad hoc*, au surplus en contradiction avec les lois mêmes de la mécanique quantique.

Un progrès important fut réalisé par L. Van Hove en 1955 [2]. Van Hove remarque qu'il existe des perturbations V qui certainement n'engendrent pas des phénomènes de relaxation : un exemple d'une telle perturbation est constitué par l'interaction entre le champ de l'électron libre et le champ de radiation électromagnétique en électrodynamique quantique. Les perturbations V qui déterminent une évolution irréversible de S vers un état d'équilibre doivent par conséquent vérifier certaines conditions, qui naturellement ne peuvent pas être imposées *ad hoc*, mais qui au contraire doivent avoir une origine physique. Van Hove parvient à montrer, sans faire un usage répété de l'hypothèse des phases réparties au hasard, que les perturbations V qui satisfont à la relation

$$(m'|VAV|m) = \delta(E_{m'} - E_m)\, f_A(m) + (m'|g(A)|m) \tag{6}$$

(où A est un opérateur diagonal dans la représentation m, m', ... p, ... et où $E_{m'}$, E_m, ... E_p, .. désignent les valeurs propres correspondantes

de K) engendrent effectivement des phénomènes de relaxation à partir de certains états initiaux de non-équilibre. Van Hove affirme que la condition (6) est réalisée par exemple pour l'interaction entre phonons dans les solides (conduction de la chaleur). Il est vraisemblable qu'il existe des perturbations V qui n'obéissent pas à la condition (6) et qui pourtant engendrent également des effets dissipatifs irréversibles.

Enfin, en 1956, l'auteur a développé la théorie de la relaxation par mouvements moléculaires internes (par exemple, semi-rotations du chlore dans des cristaux moléculaires renfermant des groupements CCl_3) en résonance quadrupolaire, théorie dans laquelle on prouve le retour des spins nucléaires à l'équilibre thermique avec le réseau sans faire usage de l'artifice des phases réparties au hasard. Un résumé succinct de cette théorie a été publié [3] (1).

2. Les origines de la relaxation en résonance nucléaire. — Le présent travail est avant tout consacré au problème fondamental de l'irréversibilité en résonance nucléaire, mais la méthode qui sera développée pour étudier ces problèmes pourra permettre de traiter d'autres questions.

En résonance nucléaire magnétique, les spins nucléaires sont placés dans un champ magnétique $\overrightarrow{H_0}$ constant et acquièrent ainsi une énergie

$$K = -\gamma\hbar\, \overrightarrow{H_0} \sum_{j=1}^{N} \overrightarrow{I_j} \qquad (7)$$

où γ est le rapport gyromagnétique de ces spins et $\overrightarrow{I_j}$ l'opérateur vectoriel spin correspondant au j^{eme} spin ($j = 1, 2, \ldots, N$). N est le nombre total de spins. Un champ magnétique de radiofréquence excite des transitions entre les niveaux de K et permet ainsi d'écarter les spins de leur état d'équilibre. Le retour des spins à leur état d'équilibre s'effectue grâce au fait que ces spins sont couplés à leur environnement moléculaire. S'il s'agit de la résonance nucléaire magnétique de spins dans un liquide par exemple, les spins nucléaires sont couplés au mouvement brownien des molécules par l'interaction dipolaire

$$V = \sum_{j,k} \frac{\gamma^2 \hbar^2}{r_{jk}^3} \left[\overrightarrow{I_j}\, \overrightarrow{I_k} - \frac{3(\overrightarrow{r_{jk}}\, \overrightarrow{I_j})\, (\overrightarrow{r_{jk}}\, \overrightarrow{I_k})}{r_{jk}^2} \right] \qquad (8)$$

ou par l'interaction quadrupolaire

$$V = \sum_j \sum_{\beta=2}^{-2} \Phi_j^{(\beta)} I_j^{(-\beta)} \qquad (9)$$

ou encore par d'autres types d'interaction. $\overrightarrow{r_{jk}}$ représente le vecteur joignant les spins j et k, $r_{jk} = |\overrightarrow{r_{jk}}|$. Les $\Phi_j^{(\beta)}$ ($\beta = -2, \ldots, 2$) sont les composantes du tenseur (irréductible d'ordre deux) gradient de champ électrique à l'endroit du noyau j, composantes appelées V^m dans [4] (égalités (3)). Les $I_j^{(-\beta)}$ ($\beta = -2, \ldots 2$) sont les composantes du tenseur irréductible d'ordre deux construit à partir des composantes I_{xj}, I_{yj}, I_{zj} du spin j, et qui sont également définies dans [4] (égalités (4) et (5)). En résonance nucléaire, on pourra considérer le réseau, c'est-à-dire le système moléculaire auquel sont couplés les spins, comme un thermostat dont la capacité calorifique est infinie par rapport à celle des spins (sauf peut-être à très basse température) et qui n'est donc pas affecté par la résonance de ces spins et par l'apport d'énergie qu'il reçoit de ces spins.

3. Relaxation de systèmes isolés et relaxation de systèmes en contact avec un thermostat. — Pour étudier la relaxation spin-réseau, on peut se placer à deux points de vue.

A) On peut considérer le système {spins + réseau} comme un système isolé. Le réseau possède une énergie H_R. Dans le cas de la résonance nucléaire dans un liquide, H_R représenterait l'énergie des molécules (du liquide) en mouvement. L'hamiltonien du système isolé {spins + réseau} est alors

$$\mathcal{H} = K + H_R + V \qquad (10)$$

où K est donné par (7) et V par (8) ou (9) par exemple. $\mathcal{H}$ ne dépend pas du temps. Si l'on admet que le couplage V satisfait à une condition du type (6), on pourrait adapter l'argumentation de Van Hove au cas de l'hamiltonien (10) et démontrer, en suivant une méthode analogue à celle de Wangsness et Bloch [5], l'irréversibilité des échanges d'énergie entre les spins et le réseau. Brout et Prigogine [18], dans un article consacré à la transcription au cas de la mécanique classique de la théorie quantique de Van Hove (en s'appuyant pour transcrire (6) sur le principe de correspondance), ont donné une interprétation physique de (6) qui est probablement correcte dans son essence. Cependant, en résonance nucléaire dans les liquides, principal domaine d'application de la théorie développée ici, la forme exacte de H_R est inconnue et il est par suite difficile de vérifier directement si la condition (6) est réellement satisfaite. C'est l'une des raisons pour lesquelles nous n'adopterons pas ici le point de vue A, ni la condition (6). Ce point de vue sera néanmoins exposé dans une autre publication de l'auteur.

(1) Contrairement à la théorie de la relaxation exposée ici et contrairement à la théorie de Van Hove dans lesquelles la cause de la relaxation est un couplage « faible » V, la théorie de la relaxation par mouvements moléculaires internes traite (pour la première fois à la connaissance de l'auteur) un cas où le couplage n'est pas faible et où par conséquent une méthode basée sur le développement de l'opérateur d'évolution en série de puissances de V n'est pas valable.

B) Dans la relaxation spin-réseau, ce sont les spins qui se relaxent. Le réseau, lui, est un système stationnaire en équilibre thermique (thermostat). Au lieu de porter notre attention sur le système isolé { spins + réseau }, nous pourrons nous attacher au système { spins } seulement. Ce système { spins } n'est plus alors un système isolé, son énergie ne reste pas constante, c'est un système en contact avec un thermostat. L'hamiltonien de ce système { spins } en contact avec un thermostat sera

$$\mathcal{H}(t) = K + V(t) \tag{11}$$

où le couplage spin-réseau V est cette fois une fonction explicite du temps. Alors que Van Hove traitait la relaxation des systèmes isolés, nous adopterons ici le point de vue B et traiterons la relaxation d'un système en contact avec un thermostat. Au paragraphe suivant, nous énoncerons les conditions auxquelles devra satisfaire la fonction $V(t)$, et qui joueront ici le rôle que la condition (6) joue dans la démonstration de Van Hove.

Un examen critique du point de vue B sera présenté en paragraphe 12. Néanmoins, remarquons tout de suite que dans le point de vue A (10), le système { spins + réseau } est considéré comme un système quantique, alors que dans le point de vue B, le système { spins } est bien quantique, mais le réseau intervient « classiquement ». Ce point de vue semi-quantique B est valable en résonance nucléaire parce que les énergies $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$ mises en jeu sont très faibles devant kT (T étant la température du réseau).

4. Perturbations fonctions aléatoires stationnaires du temps. — Dans le présent travail, nous développerons la théorie de la relaxation nucléaire dans les liquides. En ce cas, le point de vue B est beaucoup plus avantageux pour le calcul effectif des temps de relaxation car dans le cas d'un liquide, la forme de H_R dans (10) n'est pas connue en général, alors que l'on dispose de l'image « classique » du mouvement brownien. Dans le point de vue B, $V(t)$ sera par conséquent une fonction aléatoire stationnaire du temps.

Considérons donc N spins nucléaires de rapport gyromagnétique γ dans un liquide. L'énergie du j^{eme} spin ($j = 1, 2, \ldots N$) dans le champ magnétique $\vec{H}_0$ sera

$$H^{(j)} = -\gamma\hbar\,\vec{H}_0\,\vec{I}_j. \tag{12}$$

Nous désignerons par $V^{(j)}(t)$ l'énergie d'interaction du j^{eme} spin avec le réseau, de sorte que l'hamiltonien total du système des N spins considérés sera :

$$\mathcal{H}(t) = \sum_{j=1}^{N} \mathcal{H}^{(j)}(t) = \sum_{j=1}^{N} H^{(j)} + \sum_{j=1}^{N} V^{(j)}(t). \tag{13}$$

Nous supposerons que chacun des N spins nucléaires interagit avec le réseau indépendamment des autres et « se relaxe » par conséquent indépendamment des autres. Cette hypothèse, également faite par Wangsness et Bloch, est vérifiée lorsque $V^{(j)}(t)$ est le couplage quadrupolaire (9) ou encore lorsque $V^{(j)}(t)$ représente l'interaction directe du spin j avec un ion paramagnétique dans le liquide. Dans tous ces cas, $V^{(j)}(t)$ ne contient que les variables de spin du j^{eme} spin, c'est-à-dire les composantes de $\vec{I}_j$ et ne contient pas les composantes des autres variables de spin $\vec{I}_k$. Notre hypothèse n'est pas vérifiée strictement lorsque le mécanisme de relaxation prédominant est le couplage spin-spin (8). En ce cas, le comportement d'un spin donné dépend de celui des spins immédiatement voisins, et $V^{(j)}(t)$ porte sur les variables de spin de tous les N spins du liquide. Le problème général de la relaxation dans une assemblée de N spins nucléaires tous couplés entre eux par l'interaction spin-spin (8) est un problème difficile qui ne sera pas abordé ici. Par contre, on pourra généraliser notre théorie au cas d'une assemblée de spins dans laquelle chaque spin $j + f$ n'interagit qu'avec les spins $j, j + 1, \ldots j + g$ ($0 \leqslant f < g$; $j = 1, g + 1, 2g + 1, \ldots$). Telle est la relaxation intramoléculaire des protons dans l'eau, le spin de chaque proton n'interagissant qu'avec le spin de l'autre proton de la molécule d'eau. Dans le cas général d'un système de N spins couplés par l'interaction spin-spin (8), il faudra pour appliquer notre théorie calculer le champ magnétique fluctuant produit par les $N - 1$ moments magnétiques $1, 2, \ldots, j - 1, j + 1, \ldots, N$ à l'endroit où se trouve le spin j ; ceci pourra se faire par exemple en remplaçant dans l'expression de $V^{(j)}(t)$ les variables quantiques $\vec{I}_1, \vec{I}_2, \ldots, \vec{I}_{j-1}, \vec{I}_{j+1}, \ldots \vec{I}_N$ par des variables classiques $\vec{I}_1(t), \ldots$ fonctions explicites du temps. Cette approximation du « champ local » sera valable pour des spins nucléaires suffisamment dilués dans un liquide ou pour des spins nucléaires dans un gaz.

Soient $m^{(j)}, n^{(j)}, \ldots, p^{(j)}, \ldots$ les états propres de $H^{(j)}$. Désignons par τ_c le temps de corrélation de la fonction aléatoire $V(t)$. Pour des temps $t \gg \tau_c$, on aura

$$\overline{(m|V(t)|n)\ (p|V(0)|q)} = \overline{(m|V(t)|n)} \cdot \overline{(p|V(0)|q)} \tag{14}$$

où les moyennes portent sur les N spins nucléaires du liquide, c'est-à-dire que

$$\overline{(m|V(t)|n)} = \frac{1}{N}\sum_{j=1}^{N} (m^{(j)}|V^{(j)}(t)|n^{(j)})$$

par exemple. Tout au long de ce mémoire, la valeur moyenne d'une quantité X, indiquée en surlignant cette quantité, devra être prise sur les N spins

nucléaires du liquide :

$$\overline{X} = \frac{1}{N}\left(X^{(1)} + X^{(2)} + \ldots + X^{(N)}\right) \qquad (15)$$

(14) pourra s'écrire symboliquement

$$\overline{V(t)\,V(0)} = \overline{V(t)} \cdot \overline{V(0)} \quad \text{pour} \quad |t| \gg \tau_c \qquad (16)$$

où t peut naturellement être positif ou négatif. Plus généralement, on aura

$$\overline{V(t_{\alpha_1})\,V(t_{\alpha_2}) \ldots V(t_{\alpha n})\,V(t_{\beta_1})\,V(t_{\beta_2}) \ldots V(t_{\beta l}) \ldots V(t_{\gamma_1})\,V(t_{\gamma_2}) \ldots V(t_{\gamma h})}$$
$$= \overline{V(t_{\alpha_1})\,V(t_{\alpha_2}) \ldots V(t_{\alpha n})} \cdot \overline{V(t_{\beta_1})\,V(t_{\beta_2}) \ldots V(t_{\beta l})} \cdot \ldots \cdot \overline{V(t_{\gamma_1})\,V(t_{\gamma_2}) \ldots V(t_{\gamma h})} \qquad (17)$$

à condition que tous les intervalles

$$|t_\alpha - t_\beta|, \ \ldots \ |t_\alpha - t_\gamma|, \ \ldots \ |t_\beta - t_\gamma|$$

soient grands devant τ_c

La condition que chaque spin interagit avec le thermostat indépendamment des autres et la condition (17) jouent dans le point de vue B (relaxation d'un système couplé avec un thermostat traitement semi-quantique) le même rôle que la condition de Van Hove (6) dans le point de vue A (relaxation d'un système isolé, traitement quantique). La condition (17), jointe à la condition de stationnarité (18) du thermostat, permet de démontrer rigoureusement l'évolution des N spins du liquide vers l'équilibre thermique avec le réseau.

La signification physique de la condition (17) est claire. Considérons tous les spins nucléaires $j, k, \ldots, l$ pour lesquels, à l'instant $t = 0$, on a

$$(m^{(j)}|V^{(j)}(0)|n^{(j)}) = (m^{(k)}|V^{(k)}(0)|n^{(k)}) = \ldots = (m^{(l)}|V^{(l)}(0)|n^{(l)})$$

quels que soient m et n, soit symboliquement

$$V^{(j)}(0) = V^{(k)}(0) = \ldots = V^{(l)}(0).$$

Les environnements de ces spins $j, k, \ldots, l$ seront en général différents. Entre les instants 0 et t, la molécule j (par exemple) subira par conséquent des collisions qui ne seront pas identiques à celles subies par les molécules $k, \ldots l$ de sorte que pour des temps $t \gg \tau_c$, les perturbations $V^{(j)}(t)$, $V^{(k)}(t)$, ... $V^{(l)}(t)$ n'auront plus aucune corrélation entre elles et ne « se rappelleront » plus qu'elles avaient des valeurs identiques à l'instant initial $t = 0$. La condition (17) n'est donc pas *ad hoc*, elle doit être considérée comme une propriété physique du thermostat, c'est-à-dire ici comme une propriété physique des liquides formés d'un très grand nombre de molécules. La démonstration de (17) relève de la théorie moléculaire des liquides et n'a pas à être abordée ici. On remarquera enfin que la condition (17) est très générale : elle n'implique nullement que les processus au sein du thermostat soient de Markoff par exemple.

A la condition (17), nous devons adjoindre la condition

$$\overline{V(t_n - t)\,V(t_{n-1} - t) \ldots V(t_1 - t)} \equiv \overline{V(t_n)\,V(t_{n-1}) \ldots V(t_1)} \qquad (18)$$

qui exprime le fait que le thermostat est un système stationnaire, invariant dans les translations parallèles à l'axe des temps. Dans (18), t est arbitraire, positif ou négatif. De (18), il résulte que la fonction qui figure à droite dans (18) ne dépend que des différences $t_n - t_{n-1}, t_{n-1} - t_{n-2}, \ldots, t_2 - t_1$.

Nous pourrons supposer que

$$\overline{V(t)} = \overline{V(0)} = 0. \qquad (19)$$

En effet, si $\overline{V(0)} \neq 0$, nous pourrons l'inclure dans H et écrire

$$\mathcal{H}^{(j)}(t) = H^{(j)} + \overline{V(0)} + [V^{(j)}(t) - \overline{V(t)}]. \qquad (20)$$

La perturbation sera $V^{(j)}(t) - \overline{V(t)}$ dont la valeur moyenne est évidemment nulle.

L'égalité $\overline{V(t)} = \overline{V(0)}$ est une forme particulière de (18).

Nous admettrons que la fonction (18) est une fonction continue de $t_n, t_{n-1}, \ldots, t_1$. Il résulte alors de (17) et (19) que

$$\overline{V(t)\,V(0)} \to 0 \quad \text{pour} \quad |t| \gg \tau_c. \qquad (21)$$

Plus généralement, la fonction

$$\overline{V(t_n)\,V(t_{n-1}) \ldots V(t_1)}$$

tend vers zéro dès que tous les intervalles $|t_n - t_{n-1}|$, $|t_n - t_{n-2}|, \ldots |t_n - t_1|, |t_{n-1} - t_{n-2}|, \ldots, |t_{n-1} - t_1|$, $\ldots |t_2 - t_1|$ sont grands devant τ_c.

5. La réversibilité de l'équation de Schrödinger. — Il nous faut maintenant intégrer l'équation de Schrödinger relative au système des N spins

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\Phi(t)}{\mathrm{d}t} = \mathcal{H}(t)\,\Phi(t) \qquad (22)$$

où $\mathcal{H}(t)$ est l'hamiltonien (13). L'intégration exacte de l'équation (22) nécessite l'emploi d'un appareil mathématique assez compliqué. En raison de l'importance de la question traitée ici, et pour permettre au lecteur de suivre le raisonnement sans trop de difficultés, nous exposerons l'argumentation et les calculs en détail. L'équation (22) possède des solutions de la forme

$$\Phi(t) = \Psi^{(1)}(t)\,\Psi^{(2)}(t) \ldots \Psi^{(j)}(t) \ldots \Psi^{(N)}(t)$$

où $\Psi^{(j)}(t)$ représente la fonction d'onde relative au $j^{\text{ème}}$ spin et vérifie l'équation

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\Psi^{(j)}(t)}{\mathrm{d}t} = \mathcal{H}^{(j)}(t)\,\Psi^{(j)}(t) \qquad (23)$$

en vertu de l'hypothèse faite que $\mathcal{H}^{(j)}(t)$ ne porte que sur les variables du spin j. Pour une assemblée formée d'un très grand nombre N de spins (dans toutes les expériences de résonance nucléaire, $N > 10^{12}$), la réversibilité par rapport au temps de l'équation de Schrödinger (22) résulte du fait que le thermostat (que nous désignerons par Θ) est un système stationnaire et qui obéit lui-même à une équation d'évolution réversible par rapport au temps.

En effet, inversons, à l'instant initial $t = 0$, le sens d'évolution du thermostat Θ — c'està-dire remplaçons, à l'instant $t = 0$, les vitesses $v^{(j)}(0)$ de toutes les molécules du liquide par leurs opposées $-v^{(j)}(0)$ sans changer leur position, etc... — Si l'hamiltonien H_R qui représente le thermostat Θ est réel, cela revient à remplacer la fonction d'onde $U(t)$ du thermostat Θ par $U^*(-t)$. Nous obtenons ainsi un thermostat inversé Θ_I, évidemment identique au thermostat initialement considéré Θ, et pour lequel par conséquent

$$[\overline{V(t_n)\ V(t_{n-1})\ \dots\ V(t_1)}]_{\Theta I} = [\overline{V(t_n)\ V(t_{n-1})\ \dots\ V(t_1)}]_{\Theta} \quad (24)$$

où le membre de gauche est calculé pour le thermostat Θ_I et le membre de droite pour Θ. En vertu du fait que l'équation

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}U(t)}{\mathrm{d}t} = H_R\, U(t)$$

qui détermine l'évolution du thermostat Θ est réversible par rapport au temps, on aura

$$[V^{(j)}(t)]_{\Theta I} = [V^{(j)}(-t)]_{\Theta} \quad (25)$$

parce que V ne porte que sur des variables réelles d'espace du thermostat (en l'occurrence, les variables qui fixent la position des N molécules du liquide) et non sur les dérivées par rapport au temps de ces variables. Si alors on effectue dans l'équation (23) la transformation

$$t \to -t$$

il vient l'équation

$$-i\hbar \frac{\mathrm{d}\Psi^{(j)}(-t)}{\mathrm{d}t} = [\mathcal{H}^{(j)}(t)]_{\Theta I}\, \Psi^{(j)}(-t) \quad (26)$$

où $[\mathcal{H}^{(j)}(t)]_{\Theta I}$, calculé pour le thermostat Θ_I « identique » à Θ, est une fonction aléatoire stationnaire « identique » à $[\mathcal{H}^{(j)}(t)]_{\Theta}$ qui figurait dans (23). C'est en cela que consiste la réversibilité par rapport au temps de l'équation de Schrödinger (22) [2]. On voit sur (23) et (26) qu'il n'existe pas *a priori* une direction privilégiée d'évolution du système des N spins. Notons enfin qu'il résulte de (24) et (25) que

$$\overline{V(t_n)\ V(t_{n-1})\ \dots\ V(t_1)} = \overline{V(-t_n)\ V(-t_{n-1})\ \dots\ V(-t_1)}$$

où les deux membres portent sur le même thermostat Θ.

6. Les conditions initiales suffisantes pour qu'il y ait relaxation. — L'équation (22), réversible par rapport au temps, et les équations (3), irréversibles par rapport au temps, ne peuvent évidemment pas être équivalentes entre elles. Pour pouvoir déduire (3) de (22), il faut que la fonction d'onde $\Phi(t)$ satisfasse à certaines conditions à l'instant initial $t = 0$. Pour formuler de telles conditions, nous développerons la fonction $\Psi^{(j)}(t)$ suivant les fonctions propres $|m^{(j)})$ de l'hamiltonien $H^{(j)}$, soit

$$\Psi^{(j)}(t) = \sum_m a_m^{(j)}(t)|m^{(j)}). \quad (27)$$

Considérons, parmi les N spins du liquide, tous ceux pour lesquels

$$\begin{array}{l} b_m \leqslant a_m(0) < b_m + \delta b_m \\ b_p \leqslant a_p(0) < b_p + \delta b_p \\ \dots\dots\dots\dots \\ b_q \leqslant a_q(0) < b_q + \delta b_q \\ \dots\dots\dots\dots \end{array} \quad (28)$$

où $b_m, b_p, \dots, b_q, \dots, \delta b_m, \delta b_p, \dots, \delta b_q, \dots$ sont des nombres donnés. Nous dirons que tous ces spins appartiennent à la classe $\mathcal{C}(b_m, b_p, \dots, b_q, \dots)$. Des conditions initiales suffisantes pour qu'il y ait relaxation sont alors les suivantes :

a) Tout spin appartient à une classe $\mathcal{C}$ et à une seule.

b) Chaque classe $\mathcal{C}$ renferme un nombre $\lambda(\mathcal{C})\ \delta b_m(\mathcal{C})\ \delta b_p(\mathcal{C})\ \dots\ \delta b_q(\mathcal{C})\ \dots$ de spins très grand, par exemple

$$\lambda(\mathcal{C})\ \delta b_m(\mathcal{C})\ \delta b_p(\mathcal{C})\ \dots\ \delta b_q(\mathcal{C})\ \dots > 10^6. \quad (29)$$

c) Les différents intervalles

$$\delta b_m(\mathcal{C}),\ \delta b_p(\mathcal{C}),\ \dots,\ \delta b_q(\mathcal{C}),\ \dots$$

peuvent être choisis suffisamment petits pour que l'on puisse prendre dans les calculs

$$a_m^{(j)}(0) \approx b_m + \frac{\delta b_m}{2},$$

$$a_p^{(j)}(0) \approx b_p + \frac{\delta b_p}{2},\ \dots,\ a_q^{(j)}(0) \approx b_q + \frac{\delta b_q}{2},\ \dots \quad (30)$$

pour tous les spins j qui appartiennent à la même classe $\mathcal{C}(b_m, b_p, \dots, b_q, \dots)$.

[2] On peut obtenir l'invariance de l'hamiltonien $\mathcal{H}(t)$ dans le changement de t en $-t$ de la manière suivante : nous adjoignons à nos N spins j initialement considérés ($j = 1, 2, \dots, N$) un autre système de N spins numérotés de $N + 1$ à $2N$ et tels que :

$$\mathcal{H}^{(j+N)}(t) \equiv \mathcal{H}^{(j)}(-t) \qquad (j = 1, 2, \dots, N).$$

Le système des $2N$ spins ainsi obtenu possède les mêmes moyennes (18) que le système initialement considéré des N spins, il lui est identique pour $N \to \infty$. Si l'on fait abstraction de l'étiquetage des différents spins individuels (c'est-à-dire de leur numéro d'ordre $1, 2, \dots j, \dots N, N+1, \dots 2N$) qui n'intervient pas dans la relaxation on aura $\mathcal{H}(t) \equiv \mathcal{H}(-t)$ pour le système des $2N$ spins. Celui-ci se relaxe pourtant !

Pour que ces trois conditions puissent être satisfaites, il faut que le nombre total

$$N = \sum_{\mathcal{C}} \lambda(\mathcal{C})\ \delta b_m(\mathcal{C})\ \delta b_p(\mathcal{C})\ \ldots\ \delta b_q(\mathcal{C})\ \ldots \quad (31)$$

de spins soit très grand. Dans (31) la sommation porte sur toutes les classes $\mathcal{C}$. La signification physique des conditions initiales *a*), *b*) et *c*) est la suivante : à chaque spin *j*, arbitrairement choisi et d'état initial $\Psi^{(j)}(0)$ correspondent un très grand nombre de spins *k*, *l*, ... dont les états initiaux $\Psi^{(k)}(0)$, $\Psi^{(l)}(0)$, ... sont très « voisins » de $\Psi^{(j)}(0)$; la répartition des états initiaux est donc supposée très « dense ». Il semble « intuitif » qu'une telle condition est toujours réalisée dès que le nombre total *N* de spins est suffisamment grand. Pour terminer, notons qu'il est possible qu'il existe des conditions initiales autres que celles que nous venons de mentionner, et qui conduisent également à l'équilibre thermique, mais nous n'avons effectué aucune recherche de telles conditions.

7. La matrice de relaxation $\sigma(t)$. — La valeur moyenne, à l'instant *t*, d'une grandeur physique $G^{(j)}$ relative au j^{eme} spin est égale à

$$(\Psi^{(j)}(t)|G^{(j)}|\Psi^{(j)}(t)) = \sum_{n\,m} a_n^{(j)*}(t)\ a_m^{(j)}(t)\ (n^{(j)}|G^{(j)}|m^{(j)})$$

de sorte que la valeur moyenne totale de la grandeur *G*, calculée pour tout le système de *N* spins, est égale à

$$\begin{aligned} < G(t) > &= \sum_{n,m} \left\{ \sum_{j=1}^{N} a_n^{(j)*}(t)\ a_m^{(j)}(t) \right\} (n|G|m) \\ &= N \sum_{n,m} (m|\sigma(t)|n)\ (n|G|m) = N \text{ trace de } [\sigma(t)\, G]. \end{aligned} \quad (32)$$

L'étude de la relaxation revient par conséquent à l'étude de l'évolution de la matrice de relaxation $\sigma(t)$ définie par

$$(m|\sigma(t)|n) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} a_n^{(j)*}(t)\ a_m^{(j)}(t) = \overline{a_n^*(t)\ a_m(t)} \quad (33)$$

et qu'il ne faut pas confondre avec la matrice de densité. La moyenne dans (33) porte en effet sur les *N* spins nucléaires du liquide, tandis que pour la matrice de densité, la moyenne porterait sur un ensemble de Gibbs de systèmes de *N* spins. Nous reviendrons sur cette question au paragraphe 14.

Nous appellerons relaxation énergétique celle qui est régie par les éléments diagonaux de $\sigma(t)$: C'est la relaxation de grandeurs *G* qui sont diagonales dans la représentation *m*, *n*, ... *p*, ... Telle est par exemple la relaxation de l'énergie totale $E(t)$ du système des *N* spins :

$$E(t) = N \sum_{m} (m|\sigma(t)|m)\ E_m \quad (34)$$

où

$$E_m = (m^{(j)}|H^{(j)}|m^{(j)}) = (m|H|m). \quad (35)$$

Nous appellerons relaxation transversale [6] celle qui est régie par les éléments non diagonaux de $\sigma(t)$: C'est la relaxation de grandeurs *G* qui ne sont pas diagonales dans la représentation *m*, *n*, ..., *p*, ..., comme par exemple la composante transversale M_x de l'aimantation (la direction Ox étant perpendiculaire à la direction Oz du champ magnétique constant $\overrightarrow{\mathbf{H}_0}$). La relaxation transversale ne met pas en jeu d'échanges d'énergie spins-réseau.

Nous devons former maintenant l'équation d'évolution de la matrice $\sigma(t)$. Introduisons à cet effet la matrice $\sigma^{(j)}(t)$ définie par :

$$(m^{(j)}|\sigma^{(j)}(t)|n^{(j)}) = a_n^{(j)*}(t)\ a_m^{(j)}(t) \quad (36)$$

et qui obéit à

$$i\hbar \frac{d\sigma^{(j)}(t)}{dt} = [\mathcal{H}^{(j)}(t)\ \sigma^{(j)}(t) - \sigma^{(j)}(t)\ \mathcal{H}^{(j)}(t)]. \quad (37)$$

L'intégrale $\sigma^{(j)}(t)$ de (37) peut s'écrire

$$\sigma^{(j)}(t) = T^{(j)}(t)\ \sigma^{(j)}(0)\ T^{(j)*}(t) \quad (38)$$

où $T^{(j)}(t)$ est l'opérateur d'évolution relatif au j^{eme} spin et est donné par :

$$T^{(j)}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \mathcal{H}^{(j)}(t')dt'}. \quad (39)$$

D'après la condition initiale *c*) du paragraphe 6, tous les spins *j* qui appartiennent à une même classe $\mathcal{C}$ (nous les noterons par $j \in \mathcal{C}$) ont initialement la même matrice $\sigma^{(j)}(0) = \sigma^{(\mathcal{C})}(0)$ de sorte que

$$\begin{aligned} &\sum_{j\in\mathcal{C}} (m^{(j)}|\sigma^{(j)}(t)|n^{(j)}) \\ &= \sum_{j\in\mathcal{C}} \sum_{p,q} (m^{(j)}|T^{(j)}(t)|p^{(j)})\ (q^{(j)}|T^{(j)*}(t)|n^{(j)})\ (p^{(j)}|\sigma^{(j)}(0)|q^{(j)}) \\ &= \sum_{p,q} (p|\sigma^{(\mathcal{C})}(0)|q) \sum_{j\in\mathcal{C}} (m^{(j)}|T^{(j)}(t)|p^{(j)})\ (q^{(j)}|T^{(j)*}(t)|n^{(j)}) \end{aligned} \quad (40)$$

en vertu de (38). De plus, on aura :

$$\frac{1}{\lambda(\mathcal{C})\ \delta b_m(\mathcal{C})\ \delta b_p(\mathcal{C})\ \ldots\ \delta b_q(\mathcal{C})\ldots} \sum_{j\in\mathcal{C}} (m^{(j)}|T^{(j)}(t)|p^{(j)})\ (q^{(j)}|T^{(j)*}(t)|n^{(j)}) = \overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)} \quad (41)$$

avec

$$\overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} (m^{(j)}|T^{(j)}(t)|p^{(j)})\ (q^{(j)}|T^{(j)*}(t)|n^{(j)}). \quad (42)$$

En effet, le membre de gauche de (41) représente une moyenne prise sur la classe $\mathcal{C}$. Mais comme en vertu de l'hypothèse *b*) du paragraphe 6, toute classe $\mathcal{C}$ renferme un très grand nombre $\lambda(\mathcal{C})\ \delta b_m(\mathcal{C})\ \delta b_p(\mathcal{C})\ \ldots\ \delta b_q(\mathcal{C})\ \ldots$ de spins nucléaires, qu'on peut supposer répartis un peu partout dans le liquide, la moyenne sur $\mathcal{C}$ et la moyenne sur les *N* spins de tout le liquide sont

sensiblement égales ([3]). C'est là le sens de l'hypothèse *b*). L'égalité (41) serait strictement vérifiée au cas où toutes les classes renfermeraient un nombre infini de spins, ce qui nécessite $N = \infty$.

Sommons (40) sur toutes les classes $\mathcal{C}$, il vient :

$$\sum_{j} (m^{(j)}|\sigma^{(j)}(t)|n^{(j)}) = N(m|\sigma(t)|n)$$
$$= \sum_{p,q} \left\{ \sum_{\mathcal{C}} \lambda(\mathcal{C})\ \delta b_m(\mathcal{C})\ \delta b_p(\mathcal{C}) \ldots \delta b_q(\mathcal{C}) \ldots (p|\sigma^{(\mathcal{C})}(0)|q) \right\} \overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}$$
$$= N \sum_{p,q} \overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}\ (p|\sigma(0)|q) \qquad (43)$$

Telle est l'équation d'évolution de la matrice $\sigma(t)$, compte tenu des conditions initiales du paragraphe 6.

8. Calcul de perturbation au deuxième ordre en V de la matrice $\sigma(t)$. — Pour calculer $\sigma(t)$ au moyen de (43), nous développerons l'opérateur d'évolution $T(t)$ en puissances de la perturbation $V(t)$:

$$T(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t [H + V(t')]\mathrm{d}t'} = \sum_{n=0}^{\infty} T^{(n)}(t) \qquad (44)$$

où $T^{(n)}(t)$, d'ordre n en V, est donné par

$$T^{(n)}(t) = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_0^t \mathrm{d}t_n \int_0^{t_n} \mathrm{d}t_{n-1} \ldots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 \qquad (45)$$
$$e^{-iH(t-t_n)/\hbar}\ V(t_n)\ e^{-iH(t_n-t_{n-1})/\hbar}\ V(t_{n-1}) \ldots V(t_1)\ e^{-iHt_1/\hbar}$$

et

$$T^{(0)}(t) = e^{-iHt/\hbar}. \qquad (46)$$

Dans son domaine de convergence, la série infinie qui figure à droite dans (44) représentera exactement l'opérateur d'évolution $T(t)$. La signification physique du développement (44) est très claire. La terme (45) d'ordre n en V de ce développement représente des processus au cours desquels la perturbation V provoque n transitions successives aux temps $t_1, t_2, \ldots, t_n$ alors que pendant les intervalles $(0, t_1)$, (t_1, t_2), ..., (t_n, t) l'évolution du système est déterminée par l'hamiltonien H non perturbé.

Lorsqu'on porte (44) dans (43), on obtiendra un développement de la matrice $\sigma(t)$ de relaxation en série de puissances de V. Nous calculerons dans ce paragraphe tous les termes jusqu'au deuxième ordre inclus de ce développement ([4]). Au second ordre en V, on aura

$$(m|\sigma(t)|n) = \sum_{p,q} \sum_{k+l\leqslant 2} \overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\ (q|T^{(l)*}(t)|n)}\ (p|\sigma(0)|q). \qquad (47)$$

Les termes d'ordre zéro en V dans (47) s'écrivent

$$(m|\sigma(t)|n)^{(0)} = \sum_{p,q} (m|e^{-iHt/\hbar}|p)\ (q|e^{iHt/\hbar}|n)\ (p|\sigma(0)|q)$$
$$= e^{i\omega_{nm}t}(m|\sigma(0)|n) \qquad (48)$$

avec

$$\omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\hbar}. \qquad (49)$$

Les termes du premier ordre en V dans (47) sont nuls en vertu de (19). Les termes du deuxième ordre en V dans (47) donnent

$$(m|\sigma(t)|n)^{(2)} = \sum_{p,q} \sum_{k=0}^{2} \overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\ (q|T^{(2-k)*}(t)|n)}\ (p|\sigma(0)|q). \qquad (50)$$

On a, en vertu de (44) et (45) :

$$\sum_{p,q} \overline{(m|T^{(2)}(t)|p)\ (q|T^{(0)*}(t)|n)}\ (p|\sigma(0)|q) = \sum_{p,m_1} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_0^t \mathrm{d}t_2 \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1\ e^{-iE_m(t-t_2)/\hbar}\ \overline{(m|V(t_2)|m_1)\ (m_1|V(t_1)|p)}$$
$$e^{-iE_{m_1}(t_2-t_1)/\hbar}\ e^{-iE_pt_1/\hbar}\ e^{+iE_nt/\hbar}\ (p|\sigma(0)|n). \qquad (51)$$

Pour calculer (51), prenons comme variables d'intégration $t_2 - t_1 = u$ et t_2. Il vient, en vertu de (18)

$$\sum_{p,q} \overline{(m|T^{(2)}(t)|p)\ (q|T^{(0)*}(t)|n)}\ (p|\sigma(0)|q)$$
$$= \sum_{p,m_1} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 e^{i\omega_{nm}t} \int_0^t \mathrm{d}t_2\ e^{i\omega_{mp}t_2} \int_0^{t_2} \mathrm{d}u\ \overline{(m|V(u)|m_1)\ (m_1|V(0)|p)}\ e^{i\omega_{pm_1}u}\ (p|\sigma(0)|n). \qquad (52)$$

([3]) En fait, il y a ici une hypothèse supplémentaire, de même nature que celle du chaos moléculaire, à savoir que les fonctions d'onde des différents spins à l'instant initial ne dépendent pas des opérateurs $T^{(j)}$. C'est le « chaos des spins » dans le liquide à l'instant initial. Certains considèrent une telle hypothèse comme étant de nature statistique. En réalité, cette hypothèse n'introduit aucun postulat statistique dans la théorie, elle n'est pas statistique au sens que nous donnons à ce terme au paragraphe 14.

([4]) Y. Ayant, dans sa théorie de la forme des raies de résonance nucléaire [8] a évalué les expressions $\overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}$ jusqu'au deuxième ordre en V. La raison pour laquelle ces expressions apparaissent dans la détermination du spectre d'absorption est expliquée au paragraphe 15. Nous ne suivons pas ici l'exposé d'Ayant parce que sa méthode de calcul est très particulière et ne saurait servir d'introduction à un calcul général de (43) à tous les ordres en V. Notons aussi que les moyennes (indiquées en surlignant les expression en question) n'ont pas le même sens chez Ayant qu'ici.

Prenons $t \gg \tau_c$. Nous pourrons alors remplacer t_2 par ∞ comme limite supérieure de l'intégrale en du, puisqu'en vertu de (21), la quantité sous le signe somme (en du) est négligeable dès que $u \gg \tau_c$ et que l'on a $t_2 \gg \tau_c$ pour la grande majorité des valeurs de t_2 comprises entre 0 et t. Il vient ainsi :

$$\sum_{p,q} \overline{(m|T^{(2)}(t)|p)\,(q|T^{(0)*}(t)|n)}\,(p|\sigma(0)|q)$$

$$= \sum_{\substack{p,m_1\\ p\neq m}} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \frac{e^{i\omega_{nm}t}}{i\omega_{mp}}\,(e^{i\omega_{mp}t}-1)\int_0^\infty du\,\overline{(m|V(u)|m_1)\,(m_1|V(0)|p)}\,e^{i\omega_{pm_1}u}\,(p|\sigma(0)|n) \qquad (53\ a)$$

$$+ \sum_{m_1}\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 e^{i\omega_{nm}t}\,t\int_0^\infty du\,\overline{(m|V(u)|m_1)\,(m_1|V(0)|m)}\,e^{i\omega_{mm_1}u}\,(m|\sigma(0)|n) \qquad (53\ b)$$

en tenant compte du fait que les niveaux de H ne sont pas dégénérés, et en écrivant séparément les termes (53 b) pour lesquels $p = m$, les termes (53 a) étant ceux pour lesquels $p \neq m$. Pour $t \gg \omega_{mp}^{-1}$, les termes (53 a) seront négligeables devant les termes (53 b) proportionnels au temps t.

De même, on a :

$$\sum_{p,q} \overline{(m|T^{(0)}(t)|p)\,(q|T^{(2)*}(t)|n)}\,(p|\sigma(0)|q) = \sum_{p,q} \overline{(n|T^{(2)}(t)|q)^*\,(p|T^{(0)*}(t)|m)^*}\,(q|\sigma(0)|p)^*$$

$$= \sum_{m_1}\left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 e^{-i\omega_{mn}t}\,t\int_0^\infty du\,\overline{(n|V(u)|m_1)^*\,(m_1|V(0)|n)^*}\,e^{-i\omega_{nm_1}u}\,(n|\sigma(0)|m)^* \qquad (54)$$

puisque (54) se déduit de (53) en interchangeant les rôles de m et n et en prenant l'imaginaire conjuguée, (54) est, tout comme (53 b), valable pour $t \gg \tau_c$ et $t \gg \omega_{np}^{-1}$. Enfin, on a :

$$\sum_{p,q} \overline{(m|T^{(1)}(t)|p)\,(q|T^{(1)*}(t)|n)}\,(p|\sigma(0)|q)$$

$$= \sum_{p,q}\left(\frac{-i}{\hbar}\right)\left(\frac{i}{\hbar}\right)\int_0^t dt_1\int_0^t dt_2\,e^{-iE_m(t-t_1)/\hbar}\,\overline{(m|V(t_1)|p)\,(n|V(t_2)|q)^*}$$
$$e^{-iE_p t_1/\hbar}\,e^{iE_n(t-t_2)/\hbar}\,e^{iE_q t_2/\hbar}\,(p|\sigma(0)|q). \qquad (55)$$

Prenons comme variables d'intégration $t_1 - t_2 = u$ et t_2. Il vient, en vertu de (18) :

$$\sum_{p,q} \overline{(m|T^{(1)}(t)|p)\,(q|T^{(1)*}(t)|n)}\,(p|\sigma(0)|q)$$

$$= \sum_{p,q}\frac{1}{\hbar^2}\,e^{i\omega_{nm}t}\int_0^t dt_2\,e^{i[\omega_{mp}+\omega_{qn}]t_2}\int_{-\alpha(t_2)}^{+\alpha(t_2)} du\,\overline{(m|V(u)|p)\,(n|V(0)|q)^*}\,e^{i\omega_{mp}u}\,(p|\sigma(0)|q). \qquad (56)$$

Prenons $t \gg \tau_c$. Nous pourrons alors remplacer les limites $-\alpha(t_2)$ et $+\alpha(t_2)$ de l'intégrale en du respectivement par $-\infty$ et $+\infty$, et il vient ainsi :

$$\sum_{p,q} \overline{(m|T^{(1)}(t)|p)\,(q|T^{(1)*}(t)|n)}\,(p|\sigma(0)|q)$$

$$= \sum_{\substack{p,q\\ \omega_{mp}\neq\omega_{nq}}} \frac{1}{\hbar^2}\,e^{i\omega_{nm}t}\,\frac{e^{i[\omega_{mp}-\omega_{nq}]t}-1}{i[\omega_{mp}-\omega_{nq}]}\int_{-\infty}^{+\infty} du\,\overline{(m|V(u)|p)\,(q|V(0)|n)}\,e^{i\omega_{mp}u}\,(p|\sigma(0)|q) \qquad (57\ a)$$

$$+ \sum_p \frac{1}{\hbar^2}\,e^{i\omega_{nm}t}\,t\int_{-\infty}^{+\infty} du\,\overline{(m|V(u)|p)\,(p+n-m|V(0)|n)}\,e^{i\omega_{mp}u}\,(p|\sigma(0)|p+n-m) \qquad (57\ b)$$

où il a été fait usage de ce que $V(t)$ est un opérateur hermitien. (57 b) renferme tous les termes, provenant de (56) et pour lesquels $\omega_{mp} = \omega_{nq}$. Nous posons

$$E_m = -\gamma\hbar\,H_0 m \qquad (58)$$

de sorte que $\omega_{mp} = \omega_{nq}$ entraine

$$m - p = n - q \qquad (59)$$

d'où (57 b). Pour $t \gg [\omega_{mp} - \omega_{nq}]^{-1}$, les

termes (57 *a*) seront négligeables devant les termes (57 *b*) proportionnels au temps t.

Faisons alors la somme des termes (48), (53 *b*), (54) et (57 *b*). Nous obtenons ainsi, en vertu de (47) et (50) :

$$\begin{aligned}(m|\sigma(t)|n) &= (m|\sigma(t)|n)^{(0)} + (m|\sigma(t)|n)^{(2)} \\ &= e^{i\omega_{nm}t}\,(m|\sigma(0)|n) \\ &\quad -\frac{1}{\hbar^2}\,e^{i\omega_{nm}t}\,t\sum_{m_1}\int_0^{\infty} du\,\overline{(m|V(u)|m_1)\,(m_1|V(0)|m)}\,e^{i\omega_{mm_1}u}\,(m|\sigma(0)|n) \\ &\quad -\frac{1}{\hbar^2}\,e^{i\omega_{nm}t}\,t\sum_{m_1}\int_{-\infty}^{0} du\,\overline{(n|V(u)|m_1)\,(m_1|V(0)|n)}\,e^{i\omega_{nm_1}u}\,(m|\sigma(0)|n) \\ &\quad +\frac{1}{\hbar^2}\,e^{i\omega_{nm}t}\,t\sum_{p}\int_{-\infty}^{+\infty} du\,\overline{(m|V(u)|p)\,(p+n-m|V(0)|n)}\,e^{i\omega_{mp}u}\,(p|\sigma(0)|p+n-m).\end{aligned} \tag{60}$$

9. Les équations de Boltzmann auxquelles obéit la matrice de relaxation. — Supposons que la perturbation V soit suffisamment petite pour que (60) représente une valeur approchée de l'élément de matrice $(m|\sigma(t)|n)$ dans l'intervalle

$$t_0 < t < t_1 \tag{61}$$

avec

$$t_1 > t_0 \gg \tau_c \quad \text{et} \quad t_1 > t_0 \gg \omega_{pq}^{-1}. \tag{62}$$

Introduisons alors la matrice $\beta(t)$ définie par

$$(m|\beta(t)|n) = \frac{1}{e^{i\omega_{nm}t}}\,(m|\sigma(t)|n). \tag{63}$$

La matrice $\beta(t)$ représente la matrice de relaxation dans le trièdre de coordonnées tournant à la fréquence angulaire de Larmor $\omega = |\gamma H_0|$ autour de Oz (direction du champ magnétique constant H_0). Pour des temps t satisfaisant à (61), on aura

$$\beta(t) \doteq [1 - \Lambda t]\,\beta(0) \tag{64}$$

où Λ est la matrice explicitée en (60) et indépendante du temps. Supposons alors que les conditions initiales *a*), *b*) et *c*) du paragraphe 6, valables à l'instant $t = 0$, soient encore valables aux instants t, $2t$, ..., rt, ... La matrice $1 - \Lambda t$ qui transforme $\beta(0)$ en $\beta(t)$ transformera alors $\beta([r-1]t)$ en $\beta(rt)$:

$$\beta(rt) = (1 - \Lambda t)\,\beta([r-1]\,t) \tag{65}$$

d'où l'on tire

$$\beta(rt) = (1 - \Lambda t)^r\,\beta(0). \tag{66}$$

Posons $rt = u$, il vient

$$\beta(u) = \left(1 - \Lambda\frac{u}{r}\right)^r \beta(0) \approx e^{-\Lambda u}\,\beta(0) \tag{67}$$

pour $u \gg \tau_c$, $u \gg \omega_{pq}^{-1}$, lorsque $r \to \infty$. Dérivons (67) par rapport à u, et remplaçons u par t, il vient

$$\frac{d}{dt}\,\beta(t) = -\Lambda\beta(t) \tag{68}$$

ou encore, en explicitant la matrice Λ (60) :

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}(m|\beta(t)|n) = &-\frac{1}{\hbar^2}\sum_{m_1}\int_0^{\infty} du\,\overline{(m|V(u)|m_1)\,(m_1|V(0)|m)}\,e^{i\omega_{mm_1}u}\,(m|\beta(t)|n) \\ &-\frac{1}{\hbar^2}\sum_{m_1}\int_{-\infty}^{0} du\,\overline{(n|V(u)|m_1)\,(m_1|V(0)|n)}\,e^{i\omega_{nm_1}u}\,(m|\beta(t)|n) \\ &+\frac{1}{\hbar^2}\sum_{p}\int_{-}^{+\infty} du\,\overline{(m|V(u)|p)\,(p+n-m|V(0)|n)}\,e^{i\omega_{mp}u}\,(p|\beta(t)|p+n-m)\end{aligned}\right\} \tag{69}$$

(68) et (69) constituent les équations de Boltzmann pour la matrice de relaxation $\beta(t)$. Les équations (67), (68) et (69) résolvent complètement le problème de la relaxation énergétique et transversale. On pourra les comparer avec les équations obtenues par Wangsness et Bloch [5] pour leur « matrice de distribution ».

Pour étudier la relaxation énergétique, faisons $n = m$ dans (69), il vient :

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}(m|\sigma(t)|m) = &-\frac{1}{\hbar^2}\sum_{m_1}\int_{-\infty}^{+\infty} du\,\overline{(m|V(u)|m_1)\,(m_1|V(0)|m)}\,e^{i\omega_{mm_1}u}\,(m|\sigma(t)|m) \\ &+\frac{1}{\hbar^2}\sum_{p}\int_{-\infty}^{+\infty} du\,\overline{(m|V(u)|p)\,(p|V(0)|m)}\,e^{i\omega_{mp}u}\,(p|\sigma(t)|p).\end{aligned}\right\} \tag{70}$$

Ces équations (70) sont bien du type (3) avec $P_m(t) = (m|\sigma(t)|m)$ et

$$W_{mp} = \frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}u\, \overline{(m|V(u)|p)\ (p|V(0)|m)}\, \mathrm{e}^{i\omega_{mp}u}. \tag{71}$$

Rappelons que (69) et (70) sont valables à condition que les inégalités (61) et (62) soient compatibles entre elles, il faut pour cela que τ_c, ω_{mn}^{-1} et V soient suffisamment petits. On voit sur (70) que la relaxation énergétique est en ce cas indépendante de la relaxation transversale régie par les éléments non diagonaux de $\beta(t)$.

Notons enfin que des cas particuliers de (71) ont été obtenus par Bloembergen [7] et par Ayant [8], qui ont utilisé pour les établir la méthode de variation des constantes de Dirac, c'est-à-dire une méthode *ad hoc*.

10. Calcul de perturbation au $l^{\text{ème}}$ ordre en V de la matrice $\sigma(t)$. — Dans les paragraphes précédents, nous avons déduit les équations (67), (68), (69) et (70) à partir de l'équation de Schrödinger (22) en faisant l'hypothèse que les conditions *a*), *b*) et *c*) du paragraphe 6 étaient vérifiées non seulement à l'instant initial $t = 0$, mais aussi à toute une série d'instants successifs très nombreux

$$t,\ 2t,\ 3t,\ \ldots,\ rt,\ \ldots \tag{72}$$

Il en résulte que notre démonstration de (69) est encore incomplète. En effet, si à l'instant initial $t = 0$, la fonction d'onde $\Phi(0)$ du système des N spins est donnée, et vérifie les conditions *a*), *b*) et *c*) du paragraphe 6, toute l'évolution ultérieure de $\Phi(t)$ est déterminée par l'équation (22). Pour rendre corrects les développements du paragraphe précédent, il nous faudrait donc prouver que les conditions *a*), *b*) et *c*) du paragraphe 6 sont vérifiées à tous les instants (72) si elles le sont à l'instant $t = 0$. Mais il paraît difficile de prouver cette hypothèse, bien qu'il semble qu'elle soit toujours vraie. C'est pourquoi nous ne poursuivrons pas dans cette voie, mais étendrons le calcul de perturbation de $\sigma(t)$ à tous les ordres en V.

L'expression (60) représente le développement de la matrice $\sigma(t)$ en série de puissances de V jusqu'au second ordre en V inclus. De ce fait, cette expression n'est valable que pour des temps t inférieurs à un certain temps t_1 qui apparaît dans (61). Ce temps t_1 est généralement faible devant les temps de relaxation T_α. De même, les équations de Boltzmann (69) et (70), qui ont été déduites au paragraphe précédent de l'expression (60), n'ont ainsi été établies que pour des temps t compris entre t_0 et t_1. Afin de démontrer que ces équations restent valables pour des temps $t > t_1$, il nous faudra calculer une expression exacte de $\sigma(t)$, c'est-à-dire évaluer tous les termes du développement de $\sigma(t)$ en puissances de V et non plus seulement les termes jusqu'au deuxième ordre en V. Nous allons voir qu'un tel calcul, encore qu'assez complexe, est considérablement simplifié par le fait que la perturbation $V(t)$ est une fonction aléatoire stationnaire du temps au lieu d'être une fonction arbitraire. Cette particularité permettra de pousser l'analyse exacte de la relaxation beaucoup plus loin qu'on ne le faisait jusqu'à présent et d'obtenir une image physique simple pour les processus de relaxation d'ordre supérieur à deux en V.

D'après (43), le terme d'ordre l en V dans le développement de $(m|\sigma(t)|n)$ est donné par

$$(m|\sigma(t)|n)^{(l)} = \sum_{p,q}\sum_{k=0}^{k=l} \overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\ (n|T^{(l-k)}(t)|q)^*}\ (p|\sigma(0)|q). \tag{73}$$

Les $T^{(k)}(t)$ étant donnés par (45), on aura

$$\left.\begin{aligned}
&\overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\ (n|T^{(l-k)}(t)|q)^*} = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{l-k} \int_0^t \mathrm{d}t_k \int_0^{t_k} \mathrm{d}t_{k-1} \ldots \int_0^{t_2} \mathrm{d}t_1 \int_0^t \mathrm{d}t_l \int_0^{t_l} \mathrm{d}t_{l-1} \ldots \int_0^{t_{k+2}} \mathrm{d}t_{k+1} \\
&\sum_{\substack{m_{k-1}, m_{k-2}, \ldots \\ m_{l-1}, m_{l-2}, \ldots}} \overline{(m|V(t_k)|m_{k-1})\ (m_{k-1}|V(t_{k-1})|m_{k-2}) \ldots (m_1|V(t_1)|p)\ (n|V(t_l)|m_{l-1})^* (m_{l-1}|V(t_{l-1})|m_{l-2})^* \ldots (m_{k+1}|V(t_{k+1})|q)^*} \\
&\mathrm{e}^{-iE_m(t-t_k)/\hbar - iE_{m_{k-1}}(t_k-t_{k-1})/\hbar - \ldots - iE_p t_1/\hbar}\ \mathrm{e}^{iE_n(t-t_l)/\hbar + iE_{m_{l-1}}(t_l-t_{l-1})/\hbar + \ldots + iE_q t_{k+1}/\hbar}.
\end{aligned}\right\} \tag{74}$$

Pour calculer l'intégrale (74), il nous faut étudier la moyenne sur le produit d'éléments de matrice de V qui y apparaît et que nous écrirons symboliquement

$$\overline{V(t_k)\ V(t_{k-1})\ \ldots\ V(t_1)\ V(t_l)\ V(t_{l-1})\ \ldots\ V(t_{k+1})} \tag{75}$$

selon une abréviation déjà utilisée au paragraphe 4. Nous effectuerons le calcul pour des temps t vérifiant

$$t \gg \tau_c. \tag{76}$$

Désignons par

$$\overline{\mathcal{V}(t_r)\ \mathcal{V}(t_s)\ \mathcal{V}(t_u) \ldots} \tag{77}$$

une fonction égale à

$$\overline{V(t_r)\ V(t_s)\ V(t_u) \ldots} \tag{78}$$

lorsque toutes les variables t_r, t_s, t_u, ... qui y figurent sont comprises dans un intervalle d'étendue τ et égale à zéro lorsque les variables t_r, t_s, t_u, ... sont éparpillées dans un intervalle d'étendue supé-

rieure à τ. τ désigne un intervalle de l'ordre de grandeur du temps de corrélation τ_c. Nous appellerons une telle fonction (77) un complexe. On aura alors

$$\overline{V(t_k)\ V(t_{k-1})\ \ldots\ V(t_1)\ V(t_l)\ V(t_{l-1})\ \ldots\ V(t_{k+1})} \approx \Sigma' \overline{\mathcal{V}(t_f)\ \mathcal{V}(t_g)\ \ldots \mathcal{V}(t_r)} \cdot \overline{\mathcal{V}(t_h)\ \mathcal{V}(t_y) \ldots} \ldots\ldots \overline{\mathcal{V}(t_w)\ldots} \ldots \tag{79}$$

la somme Σ' portant sur toutes les manières possibles d'associer les $V(t_k)$, $V(t_{k-1})$, $\ldots$, $V(t_{k+1})$ qui apparaissent dans (75) en complexes. Ainsi, dans le membre de droite de (79), nous avons explicité trois complexes : le complexe $\overline{\mathcal{V}(t_f)\ \mathcal{V}(t_g)\ \ldots\ \mathcal{V}(t_r)}$, le complexe $\overline{\mathcal{V}(t_h)\ \mathcal{V}(t_y)\ \ldots}$ et le complexe $\overline{\mathcal{V}(t_w)\ \ldots}$. Toutes les variables t_k, t_{k-1}, $\ldots$ t_1, t_l, t_{l-1}, $\ldots$ t_{k+1} qui figurent à gauche dans (79) figurent également à droite en t_f, t_g, $\ldots$, t_r, t_h, $\ldots$, t_w, $\ldots$ mais leur ordre peut avoir changé. Le terme à gauche dans (79) est de degré l en V, tous les termes de la somme Σ' sont également de degré l en $\mathcal{V}$. Enfin, un intervalle toujours supérieur à τ doit séparer les variables de temps de deux complexes quelconques distincts appartenant à un même terme de la somme Σ' ; dans le cas contraire, le terme correspondant doit être pris égal à zéro ; cette restriction dans la sommation (79) est indiquée par le prime qui figure à côté du Σ. Il résulte de cette restriction que pour une valeur donnée quelconque des variables t_k, t_{k-1}, $\ldots$, t_1, t_l, t_{l-1}, $\ldots$, t_{k+1}, seul un terme de la somme Σ' est différent de zéro, tous les autres termes de cette somme sont nuls. L'égalité (79) est sensiblement vérifiée en vertu du fait que la fonction (75) obéit à (17) et compte tenu de (19). On a naturellement

$$\overline{V(t)\ V(0)} = \overline{\mathcal{V}(t)\ \mathcal{V}(0)}. \tag{80}$$

Un complexe

$$\overline{\mathcal{V}(t_f)\ \mathcal{V}(t_g)\ \mathcal{V}(t_i)\ \ldots\ \mathcal{V}(t_s)\ \mathcal{V}(t_r)} \tag{81}$$

de degré δ en $\mathcal{V}$ ne dépend en réalité que des $\delta - 1$ variables

$$t_f - t_g,\ t_g - t_i,\ \ldots,\ t_s - t_r \tag{82}$$

ceci à cause de la stationnarité du thermostat, exprimée par l'égalité (18). Portons alors la décomposition (79) de l'expression (75) dans (74). Seuls interviendront les termes de la somme Σ' (79) pour lesquels

$$\left.\begin{array}{l} 0 < t_1 < t_2 < \ldots < t_{k-1} < t_k < t \\ 0 < t_{k+1} < t_{k+2} < \ldots < t_{l-1} < t_l < t \end{array}\right\} \tag{83}$$

et nous indiquerons cette restriction par le signe Σ''. L'intégrale (74) devient alors une somme d'intégrales portant sur des produits de complexes et des exponentielles. Pour calculer l'intégrale portant sur le produit de complexes explicité à droite de (79), nous prenons comme variables d'intégration

$$t_f - t_g = u_{fg},\ t_g - t_i = u_{gi},\ \ldots,\ t_s - t_r = u_{sr},\ t_h - t_y = u_{hy},\ \ldots,\ t_w - t_x = u_{wx},\ \ldots \tag{84}$$

et

$$t_f,\ t_h,\ \ldots,\ t_w,\ \ldots \tag{85}$$

Les limites d'intégration relatives aux intégrales portant sur les différences (84) seront soit zéro et l'infini (pour les différences $t_f - t_g$ pour lesquelles t_f et t_g figurent tous deux sur une même ligne de (83)), soit $-\infty$ et $+\infty$ (pour les différences $t_s - t_r$ pour lesquelles t_s et t_r figurent respectivement sur la ligne supérieure et sur la ligne inférieure de (83)). En effet, par définition même des complexes (77), ceux-ci sont nuls dès que l'une des différences (84) dont ils dépendent devient supérieure à τ. Comme nous avons pris $t \gg \tau$, la plupart des valeurs prises par les différences (84), à l'intérieur du domaine d'intégration sont en valeur absolue supérieures à τ, et il n'y a par conséquent aucun inconvénient à étendre les limites d'intégration soit à 0 et $+\infty$ soit à $-\infty$ et $+\infty$ suivant les cas. On obtient ainsi

$$\left.\begin{array}{l} \overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\ (n|T^{(l-k)}(t)|q)^*} = \left(\dfrac{-i}{\hbar}\right)^k \left(\dfrac{i}{\hbar}\right)^{l-k} \Sigma'' \sum\limits_{\substack{m_{l-1}, m_{l-2}, \ldots, \\ m_{k-1}, m_{k-2}, \ldots}} e^{i\omega_{nm}t} \int_0^{t_f+1} dt_f \int_0^{t_h+1} dt_h \ldots \int_0^{t_w+1} dt_w \ldots e^{i(F_f t_f + F_h t_h + \ldots + F_w t_w)} \\ \quad \int_0^\infty du_{fg} \int^\infty du_{gi} \ldots \int_{-\infty}^{+\infty} du_{sr}\ \overline{(m_f|\mathcal{V}(t_f)|m_{f-1})\ (m_g|\mathcal{V}(t_g)|m_{g-1})\ \ldots\ (m_r|\mathcal{V}(t_r)|(m_{r-1})^*}\ e^{i(F_{fg}u_{fg} + \ldots + F_{sr}u_{sr})} \\ \quad \int^\infty du_{hy} \ldots \overline{(m_h|\mathcal{V}(t_h)|(m_{h-1})\ (m_y|\mathcal{V}(t_y)|m_{y-1})\ \ldots}\ e^{i(F_{hy}u_{hy} + \ldots)} \\ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \quad \int^\infty du_{wx}\ \overline{(m_w|\mathcal{V}(t_w)|m_{w-1})\ \ldots}\ e^{i(F_{wx}u_{wx} + \ldots)} \\ \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{array}\right\} \tag{86}$$

où les F_f, F_h, $\ldots$, F_w, $\ldots$, F_{fg}, $\ldots$ F_{sr}, $\ldots$, F_{wx}, $\ldots$ sont des constantes réelles, indépendantes du temps (ce sont des combinaisons linéaires des énergies E_m, $E_{m_{k-1}}$, $\ldots$ E_p, E_n, $\ldots$ E_q) que nous calculerons à la fin de ce paragraphe. Parmi les intégrales portant sur t_f, t_h, $\ldots$, t_w, $\ldots$ figurent soit l'une, soit l'autre des deux intégrales

$$\int_0^t dt_k, \qquad \int_0^t dt_l$$

soit même les deux. (Ces deux intégrales figuraient en (74)). En effet, la variable t_k apparaît une fois dans chaque terme des sommes Σ' (79) et Σ'' (86). Nous rangerons t_k parmi les variables du type (85), ce qu'il est toujours possible de faire puisque parmi les variables $t_f, t_g, \ldots, t_r$ dont dépend un complexe, on peut choisir arbitrairement celle qui sera placée parmi les variables (85). De même, on pourra toujours ranger t_l parmi les variables (85), sauf si t_k et t_l font partie du même complexe $\overline{\mathcal{V}(t_k)\mathcal{V}(t_l)\ldots}$ auquel cas seule l'une des deux variables t_k et t_l pourra figurer en (85).

On voit alors que, puisque les intégrales figurant dans (86) et portant sur les variables u_{fg}, $u_{gi}, \ldots, u_{wx}, \ldots$ sont des constantes indépendantes du temps t, l'expression (86) est un polynôme en t dont les coefficients sont des exponentielles en t à argument imaginaire, c'est-à-dire un polynôme en t dont les coefficients sont des fonctions de t qui restent bornées quel que soit t.

Nous allons déterminer maintenant le degré en t de ce polynôme (86). Considérons le terme de la somme Σ'' explicité à droite de (86). Le monôme de plus haut degré en t qui figure dans ce terme s'obtient en y faisant

$$F_f = F_h = \ldots = F_w = \ldots = 0. \qquad (87)$$

Le degré en t de ce monôme est donc égal au nombre de complexes qui apparaissent dans le terme explicité (86) de la somme Σ'', puisque chaque complexe fournit une intégrale respectivement sur $t_f, t_h, \ldots, t_w, \ldots$ Le nombre maximum de complexes qui peuvent apparaître dans un même terme de la somme Σ'' (86) est égal au degré l en $\mathcal{V}$ de (86), mais comme $\overline{\mathcal{V}(t)} = \overline{V(t)} = 0$, le nombre maximum de complexes différents de zéro est seulement égal à $l/2$ lorsque l est pair, et à $(l-1)/2$ lorsque l est impair. Pour l pair, le monôme de plus haut degré en t dans (86) contiendra $l/2$ complexes d'ordre deux en $\mathcal{V}$, du type

$$\int^{\infty} \mathrm{d}u_{fg}\, \overline{(m_f|\mathcal{V}(u_{fg})|m_{f-1})\,(m_g|\mathcal{V}(0)|m_{g-1})}\, e^{iF_{fg}u_{fg}} \qquad (88)$$

Pour l impair, le monôme de plus haut degré en t dans (86) contiendra $(l-3)/2$ complexes d'ordre deux en $\mathcal{V}$ du type (88), et un complexe d'ordre trois en $\mathcal{V}$.

Le développement de la matrice de relaxation $\beta(t)$ en puissances de V est donc de la forme

$$\beta(t) = \beta(0) + \sum_{l=1}^{\infty}\left[\sum_{\gamma=0}^{\gamma=l} V_{\gamma}^{(2l)}(t)\, t^{\gamma}\right] + \sum_{l=1}^{\infty}\left[\sum_{\gamma=0}^{\gamma=l} V_{\gamma}^{(2l+1)}(t)\, t^{\gamma}\right] \qquad (89)$$

où les $V_{\gamma}^{(\alpha)}(t)$ sont des fonctions bornées de t d'ordre α en V (ce sont des combinaisons linéaires d'exponentielles en t à exposant imaginaire).

Nous calculerons (89) pour des temps t suffisamment grands afin de n'avoir à retenir dans chacun des polynômes figurant entre crochets que son monôme de degré le plus élevé en t. Le terme avec $\alpha = 2l$ pair fournira donc la contribution

$$V_l^{(2l)}\, t^l \qquad (90)$$

tandis que le terme avec $\alpha = 2l + 1$ impair fournira la contribution

$$V_l^{(2l+1)}\, t^l \qquad (91)$$

négligeable devant (90) lorsque V est suffisamment petit. Supposons que $V^{(2)}t$ soit une quantité finie. Il en résulte que seuls les termes avec $\alpha = 2l$ pair fourniront une contribution sensible à (89). Pour t suffisamment grand, on aura

$$\beta(t) = \beta(0) + \sum_{l=1}^{\infty} V_l^{(2l)}\, t^l. \qquad (92)$$

Pour interpréter physiquement les résultats obtenus, rappelons-nous que les instants t_f et t_g qui apparaissent dans un complexe d'ordre deux en V du type (88) sont séparés par un intervalle de temps inférieur à τ, tandis que les instants qui apparaissent dans deux complexes (88) distincts sont séparés par des intervalles supérieurs à τ. On peut donc dire que seuls contribuent à la relaxation des processus dans lesquels la perturbation V agit à des instants $t_f, t_g, \ldots, t_s, t_r, \ldots$ qui restent groupés deux par deux: $(t_f, t_g), \ldots, (t_s, t_r), \ldots$ Les instants dans un même groupe, tels que t_f et t_g par exemple, sont très voisins, l'intervalle qui les sépare étant inférieur au temps de corrélation τ_c. Les instants dans deux groupes différents, tels que t_f et t_r par exemple, sont séparés par un intervalle de temps appréciable, supérieur au temps de corrélation τ_c. Partant de (6), Van Hove obtient des résultats différents dans la forme, mais identiques quant au fond, puisqu'il trouve également le groupement deux par deux des instants auxquels agit la perturbation. Cette concordance des résultats sur ce point indique qu'il doit y avoir une relation entre la condition (6) de Van Hove et les conditions de l'auteur, relation qui sera élucidée dans un travail ultérieur.

Nous devons maintenant expliciter les conditions (87) et pour cela, calculer $F_f, F_h, \ldots$ Les exponentielles qui se rapportent au complexe $\overline{(m_f|V(t_f)|m_{f-1})\,(m_g|V(t_g)|m_{g-1})}$ et qui renferment les variables t_f et t_g sont, d'après (86) et (74)

$$e^{iF_{fg}(t_f-t_g)}\, e^{iF_f t_f} = e^{i(E_{m_f}-E_{m_{f-1}})t_f/\hbar}\, e^{i(E_{m_g}-E_{m_{g-1}})t_g/\hbar}$$

d'où l'on tire

$$F_{fg} = \omega_{m_{g-1},m_g} \quad \text{et} \quad F_f = \frac{E_{m_f} - E_{m_{f-1}} + E_{m_g} - E_{m_{g-1}}}{\hbar} \qquad (93)$$

La condition (87) fournit alors

$$m_g = m_{f-1} + m_{g-1} - m_f. \qquad (94)$$

De même, les exponentielles qui se rapportent au complexe

$$\overline{(m_s|V(t_s)|m_{s-1})\ (m_r|V(t_r)|m_{r-1})^*} = \overline{(m_s|V(t_s)|(m_{s-1})\ (m_{r-1}|V(t_r)|m_r)}$$

et qui renferment les variables t_s et t_r sont d'après (86) et (74)

$$e^{iF_{sr}(t_s-t_r)}\,e^{iF_st_s} = e^{i(E_{m_s}-E_{m_{s-1}})t_s/\hbar}\,e^{-i(E_{m_r}-E_{m_{r-1}})t_r/\hbar}$$

d'où l'on tire

$$F_{sr} = \omega_{m_r,m_{r-1}} \quad \text{et} \quad F_s = \frac{E_{m_s} - E_{m_{s-1}} - E_{m_r} + E_{m_{r-1}}}{\hbar}. \qquad (95)$$

La condition (86) fournit alors

$$m_{r-1} = m_{s-1} + m_r - m_s. \qquad (96)$$

Finalement, compte tenu de tous les résultats obtenus dans ce paragraphe, nous pourrons écrire (86) sous la forme

$$\left.\begin{aligned}&\overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\ (n|T^{(2l-k)}(t)|q)^*} = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{2l-k} \Sigma''' \,\Sigma\, e^{i\omega_{nm}t} \int_0^{t_f+1} dt_f \ldots \int_0^{t_s+1} dt_s \ldots \\ &\quad\times \int_0^{\infty} du_{fg}\, \overline{(m_f|V(u_{fg})|m_{f-1})\ (m_{f-1}+m_{g-1}-m_f|V(0)|m_{g-1})}\, e^{i\omega_{m_f,m_{f-1}}u_{fg}} \\ &\quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\quad\times \int_{-\infty}^{+\infty} du_{sr}\, \overline{(m_s|V(u_{sr})|m_{s-1})\ (m_{s-1}+m_r-m_s|V(0)|m_r)}\, e^{i\omega_{m_s,m_{s-1}}u_{sr}}. \\ &\quad\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\end{aligned}\right\} \qquad (97)$$

La somme Σ''' porte sur toutes les manières possibles d'associer les $V(t_k)$, $V(t_{k-1})$, ..., $V(t_{2l})$ ... $V(t_{k+1})$ qui apparaissent dans (74) en complexes d'ordre deux, compte tenu des conditions (83). On a naturellement remplacé l (figurant dans (74)) par $2l$. Seuls apparaissent des complexes du type

$$\overline{(a|V(u)|b)\ (b+c-a|V(0)|c)}\, e^{i\omega_{ab}u} \qquad (98)$$

figurant déjà dans l'expression (60) de $\sigma(t)$, expression exacte jusqu'au second ordre en V inclus. Cette circonstance laisse présager le fait que les équations de Boltzmann (69) obtenues au paragraphe 9 à l'aide d'un calcul de perturbation au deuxième ordre en V, sont en réalité valables à tous les ordres en V. C'est ce que nous allons montrer maintenant.

11. Démonstration générale des équations de Boltzmann. — Nous sommes maintenant en mesure de passer à la démonstration des équations de Boltzmann (69) en n'utilisant les conditions *a*), *b*) et *c*) du paragraphe 6 qu'à l'instant initial $t = 0$. La méthode que nous allons suivre consistera à établir d'abord une relation de récurrence entre $\beta(t)^{(2l)}$ et $\beta(t)^{(2l-2)}$, ou plus exactement entre $d\beta(t)^{(2l)}/dt$ et $\beta^{(2l-2)}(t)$. Rappelons que $\beta(t)^{(2l)}$ contient dans le développement de $\beta(t)$ en puissances de V, tous les termes d'ordre $2l$ en V. On a :

$$\frac{d}{dt}\Big[e^{i\omega_{mn}t} \sum_{p,q} \overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\ (n|T^{(2l-k)}(t)|q)^*}\ (p|\sigma(0)|q)\Big]$$

$$\left.\begin{aligned}&= \sum_{p,q} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{2l-k} (p|\sigma(0)|q) \int_0^t dt_{k-1} \int_0 dt_{k-2} \ldots \int_0^{t_2} dt_1 \int_0^t dt_{2l} \int_0^{t_{2l}} dt_{2l-1} \ldots \int_0^{t_{k+2}} dt_{k+1} \\ &\overline{(m|e^{iHt/\hbar}\,V(t)\,e^{-iH(t-t_{k-1})/\hbar}\,V(t_{k-1}) \ldots e^{-iHt_1/\hbar}|p)\ (n|e^{iHt_{2l}/\hbar}\,V(t_{2l})\,e^{-iH(t_{2l}-t_{2l-1})/\hbar} \ldots e^{-iHt_{k+1}/\hbar}|q)^*}\end{aligned}\right\} \qquad (99\,a)$$

$$\left.\begin{aligned}&+ \sum_{p,q} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{2l-k} (p|\sigma(0)|q) \int_0^t dt_k \int_0^{t_k} dt_{k-1} \ldots \int_0^{t_2} dt_1 \int_0^t dt_{2l-1} \int_0^{t_{2l-1}} dt_{2l-2} \ldots \int_0^{t_{k+2}} dt_{k+1} \\ &\overline{(m|e^{iHt_k/\hbar}\,V(t_k)\,e^{-iH(t_k-t_{k-1})/\hbar} \ldots e^{-iHt_1/\hbar}|p)\ (n|e^{iHt/\hbar}\,V(t)\,e^{-iH(t-t_{2l-1})/\hbar}\,V(t_{2l-1}) \ldots e^{-iHt_{k+1}/\hbar}|q)^*}.\end{aligned}\right\} \qquad (99\,b)$$

Nous allons d'abord calculer le terme (99 *a*), puis nous calculerons le terme (99 *b*). Pour évaluer l'intégrale (99 *a*), nous devons d'après le paragraphe précédent, décomposer le produit des $V(t)$, $V(t_{k-1})$, ... $V(t_1)$, $V(t_{2l})$, $V(t_{2l-1})$, ..., $V(t_{k+1})$ en complexes d'ordre deux en V. Portons notre attention sur les complexes dans lesquels figure $V(t)$. Parmi ceux-ci, seuls peuvent apparaître dans (99 *a*) les complexes

$$\overline{V(t)\ V(t_{k-1})} \qquad (100)$$

et

$$\overline{V(t)\ V(t_{2l})}. \qquad (101)$$

En effet, supposons *ab absurdo* qu'il puisse apparaître un complexe $\overline{V(t)\ V(t_{k-3})}$ par exemple. Ce dernier complexe n'est différent de zéro que pour

$$t - t_{k-3} < \tau. \qquad (102)$$

Mais lorsque l'inégalité (102) est satisfaite, il résulte de (83) que l'on aura *a fortiori*

$$t - t_{k-1} \leqslant t - t_{k-2} < \tau. \qquad (103)$$

Mais (103) est en contradiction avec le groupement des temps $t, t_{k-1}, \ldots, t_1, t_{2l}, \ldots, t_{k+1}$ deux par deux tel qu'il a été expliqué au paragraphe précédent, puisque le temps t du groupe (t, t_{k-3}) ne serait pas séparé du temps t_{k-1} du groupe (t_{k-1}, t_j) par un intervalle supérieur à τ. On peut encore dire que lorsque l'inégalité (102) est vérifiée, il apparaît le complexe

$$\overline{\mathcal{V}(t)\,\mathcal{V}(t_{k-1})\,\mathcal{V}(t_{k-2})\,\mathcal{V}(t_{k-3})}$$

dont il a été démontré au paragraphe précédent que la contribution à la relaxation est négligeable. Notre affirmation est donc établie. Le terme (99 a) est donc égal à

$$\left.\begin{array}{l} \sum\limits_{p,q}\sum\limits_{m_{k-1}} (p|\sigma(0)|q)\int^t \mathrm{d}t_{k-1}\,\overline{(m|V(t)\,|m_{k-1})\mathrm{e}^{-iE_{m_{k-1}}(t-t_{k-1})/\hbar}\,\mathrm{e}^{iE_m t/\hbar}(m_{k-1}|V(t_{k-1})|m)\,\mathrm{e}^{-iE_m t_{k-1}/\hbar}} \\ \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k\left(\frac{i}{\hbar}\right)^{2l-k}\int_0^{t_{k-1}}\mathrm{d}t_{k-2}\int_0^{t_{k-2}}\mathrm{d}t_{k-3}\ldots\int_0^{t_2}\mathrm{d}t_1\int_0^t\mathrm{d}t_{2l}\int_0^{t_{2l}}\mathrm{d}t_{2l-1}\ldots\int_0^{t_{k+2}}\mathrm{d}t_{k+1} \\ \overline{(m|\mathrm{e}^{+iHt_{k-2}/\hbar}\,V(t_{k-2})\,\mathrm{e}^{-iH(t_{k-2}-t_{k-3})/\hbar}\ldots\mathrm{e}^{-iHt_1/\hbar}|p)\,(n|\,\mathrm{e}^{iHt_{2l}/\hbar}\,V(t_{2l})\ldots\mathrm{e}^{-iHt_{k+1}/\hbar}|q)^*} \end{array}\right\} \quad (104\ a)$$

$$\left.\begin{array}{l} +\sum\limits_{p,q}\sum\limits_{m_{k-1}} (p|\sigma(0)|q)\int_0^t\mathrm{d}t_{2l}\,\mathrm{e}^{iE_m t/\hbar}\,\overline{(m|V(t)|m_{k-1})\,(n|V(t_{2l})|m_{k-1}+n-m)^*}\,\mathrm{e}^{-iE_{m_{k-1}}t/\hbar}\,\mathrm{e}^{+i(E_{m_{k-1}+n-m}-E_n)t_{2l}/\hbar} \\ \times\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k\left(\frac{i}{\hbar}\right)^{2l-k}\int_0^t\mathrm{d}t_{k-1}\int_0^{t_{k-1}}\mathrm{d}t_{k-2}\ldots\int_0^{t_2}\mathrm{d}t_1\int_0^{t_{2l}}\mathrm{d}t_{2l-1}\int_0^{t_{2l-1}}\mathrm{d}t_{2l-2}\ldots\int_0^{t_{k+2}}\mathrm{d}t_{k+1} \\ \overline{\times\,(m_{k-1}|\mathrm{e}^{iHt_{k-1}/\hbar}\,V(t_{k-1})\ldots\mathrm{e}^{-iHt_1/\hbar}|p)\,(m_{k-1}+n-m|\,\mathrm{e}^{iHt_{2l-1}/\hbar}\,V(t_{2l-1})\,\mathrm{e}^{-iH(t_{2l-1}-t_{2l-2})/\hbar}\ldots\mathrm{e}^{-iHt_{k+1}/\hbar}|q)^*} \end{array}\right\} \quad (104\ b)$$

Pour établir (104), nous avons tenu compte de ce que seuls pouvaient apparaître des éléments de matrice du type (98). De plus, nous n'avons explicité, dans la décomposition en complexes d'ordre deux en V de

$$\overline{V(t)\,V(t_{k-1})\ldots V(t_1)\,V(t_{2l})\,V(t_{2l-1})\ldots V(t_{k+1})}$$

(qui apparaît en (99 a)) que les seuls complexes (100) — qui apparaît en (104 a) — et (101) — qui apparaît en (104 b) —. L'intégrale

$$\int_0^{t_{k-1}}\mathrm{d}t_{k-2}\ldots \quad (105)$$

qui figure dans (104 a) peut être remplacée par

$$\int^t\mathrm{d}t_{k-2}\ldots \quad (106)$$

puisque l'expression (104 a) est sensiblement nulle dès que $t - t_{k-1} > \tau$. Il en résulte que la substitution de (106) à (105) ne modifiera pratiquement pas (104 a) puisque nous effectuons le calcul pour des temps t tels que

$$t \gg \tau_c. \quad (107)$$

L'expression (104 a) est donc égale à

$$\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}\sum_{p,q}\sum_a\frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty\mathrm{d}u\,\overline{(m|V(u)|a)\,(a|V(0)|m)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{ma}u}$$
$$(-i)^2\,\overline{(m|T^{(k-2)}(t)|p)\,(n|T^{(2l-k)}(t)|q)^*}\,(p|\sigma(0)|q) \quad (108)$$

comme on le vérifie aisément. On a posé $t - t_{k-1} = u$ et l'on a remplacé m_{k-1} par a. De même, on pourra remplacer l'intégrale $\int_0^{t_{2l}}\mathrm{d}t_{2l-1}\ldots$ qui figure dans (104 b) par $\int_0^t\mathrm{d}t_{2l-1}\ldots$ de sorte que l'expression (104 b) devient égale à

$$\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}\sum_{p,q}\sum_a\frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty\mathrm{d}u\,\overline{(m|V(u)|a)\,(a+n-m|V(0)|n)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{ma}u}$$
$$(-i)\,(+i)\,\overline{(a|T^{(k-1)}(t)|p)\,(a+n-m|T^{(2l-k-1)}(t)|q)^*}\,(p|\sigma(0)|q) \quad (109)$$

où l'on a posé $t - t_{2l} = u$ et où l'on a remplacé m_{k-1} par a.

Nous pouvons calculer de manière identique le terme (99 b). Dans la décomposition de

$$\overline{V(t_k)\,V(t_{k-1})\ldots V(t_1)\,V(t)\,V(t_{2l-1})\ldots V(t_{k+1})} \quad (110)$$

(qui figure en (99 b)) en complexes d'ordre deux en V, fixons notre attention sur les complexes qui contiennent $V(t)$. Ceux-ci ne sont qu'au nombre de deux, à savoir

$$\overline{V(t)\,V(t_k)} \quad (111)$$

et

$$\overline{V(t)\,V(_{2l-1})} \quad (112)$$

les autres n'apparaissent pas. La démonstration est identique à celle exposée pour le calcul de (99 a) et ne sera pas réexposée ici. Le terme (99 b) est donc égal à

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{p,q}\sum_{m_{k-1}}(p|\sigma(0)|q)\int_0^t \mathrm{d}t_k\, \mathrm{e}^{iE_m t_k/\hbar}\,\overline{(m|V(t_k)|m_{k-1})\;(n|V(t)|m_{k-1}+n-m)^*}\,\mathrm{e}^{-iE_{m_{k-1}}t_k/\hbar}\,\mathrm{e}^{i(E_{m_{k-1}+n-m}-E_n)t/\hbar}\\ &\times\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k\left(\frac{i}{\hbar}\right)^{2l-k}\int_0^{t_k}\mathrm{d}t_{k-1}\int_0^{t_{k-1}}\mathrm{d}t_{k-2}\dots\int_0^{t_2}\mathrm{d}t_1\int_0^t\mathrm{d}t_{2l-1}\int_0^{t_{2l-1}}\mathrm{d}t_{2l-2}\dots\int_0^{t_{k+2}}\mathrm{d}t_{k+1}\\ &\times\overline{(m_{k-1}|\mathrm{e}^{iHt_{k-1}/\hbar}\,V(t_{k-1})\,\mathrm{e}^{-iH(t_{k-1}-t_{k-2})/\hbar}\dots\mathrm{e}^{-iHt_1/\hbar}|p)\;(m_{k-1}+n-m|\,\mathrm{e}^{iHt_{2l-1}/\hbar}\,V(t_{2l-1})\dots\mathrm{e}^{-iHt_{k+1}/\hbar}|q)^*}\end{aligned}\right\}\quad(113\,a)$$

$$\left.\begin{aligned}&+\sum_{p,q}\sum_{m_{2l-1}}(p|\sigma(0)|q)\int_0^t\mathrm{d}t_{2l-1}\,\mathrm{e}^{-iE_nt/\hbar}\,\overline{(n|V(t)|m_{2l-1})^*\;(m_{2l-1}|V(t_{2l-1})|n)^*}\,\mathrm{e}^{iE_{m_{2l-1}}(t-t_{2l-1})/\hbar}\,\mathrm{e}^{iE_nt_{2l-1}/\hbar}\\ &\quad\times\left(\frac{-i}{\hbar}\right)^k\left(\frac{i}{\hbar}\right)^{2l-k}\int_0^t\mathrm{d}t_k\int_0^{t_k}\mathrm{d}t_{k-1}\dots\int_0^{t_2}\mathrm{d}t_1\int_0^{t_{2l-1}}\mathrm{d}t_{2l-2}\int_0^{t_{2l-2}}\mathrm{d}t_{2l-3}\dots\int_0^{t_{k+2}}\mathrm{d}t_{k+1}\\ &\quad\times\overline{(m|\mathrm{e}^{+iHt_k/\hbar}\,V(t_k)\dots\mathrm{e}^{-iHt_1/\hbar}|p)\;(n|\,\mathrm{e}^{iHt_{2l-2}/\hbar}\,V(t_{2l-2})\,\mathrm{e}^{-iH(t_{2l-2}-t_{2l-3})/\hbar}\dots\mathrm{e}^{-iHt_{k+1}/\hbar}|q)^*}.\end{aligned}\right\}\quad(113\,b)$$

Par un raisonnement identique à celui qui permet de passer de (104 *a*) à (108) et de (104 *b*) à (109), on démontre que (113 *a*) est égal à

$$\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}\sum_{p,q}\sum_a\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^0\mathrm{d}u\,\overline{(m|V(u)|a)\;(a+n-m|V(0)|n)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{ma}u}$$
$$(-i)\,(+i)\,\overline{(a|T^{(k-1)}(t)|p)\;(a+n-m|T^{(2l-k-1)}(t)|q)^*}\,(p|\sigma(0)|q).\qquad(114)$$

On démontre de même que (113 *b*) est égal à

$$\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}\sum_{p,q}\sum_a\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^0\mathrm{d}u\,\overline{(n|V(u)|a)\;(a|V(0)|n)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{na}u}$$
$$(i)^2\,\overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\;(n|T^{(2l-k-2)}(t)|q)^*}\,(p|\sigma(0)|q).\qquad(115)$$

Finalement, la quantité

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}\sum_{p,q}\overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\;(n|T^{(2l-k)}(t)|q)^*}\,(p|\sigma(0)|q)\right]\qquad(116)$$

est égale à la somme des expressions (108), (109), (114) et (115). Si nous sommons cette égalité sur l'indice k de $k=0$ à $k=2l$, il vient

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\mathrm{e}^{i\omega_{mn}t}\sum_{p,q}\sum_{k=0}^{2l}\overline{(m|T^{(k)}(t)|p)\;(n|T^{(2l-k)}(t)|q)^*}\,(p|\sigma(0)|q)\right]\\ &=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m|\beta(t)|n)^{(2l)}\\ &=-\sum_a\frac{1}{\hbar^2}\int_0^\infty\mathrm{d}u\,\overline{(m|V(u)|a)\;(a|V(0)|m)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{ma}u}\,(m|\beta(t)|n)^{(2l-2)}\qquad(117\,a)\\ &+\sum_a\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}u\,\overline{(m|V(u)|a)\;(a+n-m|V(0)|n)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{ma}u}\,(a|\beta(t)|a+n-m)^{(2l-2)}\qquad(117\,b)\\ &-\sum_a\frac{1}{\hbar^2}\int_{-\infty}^0\mathrm{d}u\,\overline{(n|V(u)|a)\;(a|V(0)|n)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{na}u}\,(m|\beta(t)|n)^{(2l-2)}.\qquad(117\,c)\end{aligned}\right\}\quad(117)$$

Le terme (117 *a*) est obtenu en sommant l'expression (108) sur l'indice k. Le terme (117 *b*) est obtenu en ajoutant (109) à (114), puis en sommant le total sur l'indice k. Enfin, le terme (117 *c*) est obtenu en sommant l'expression (115) sur l'indice k. La relation (117) constitue la relation de récurrence annoncée entre $\beta^{(2l)}(t)$ et $\beta^{(2l-2)}(t)$. Sommons alors la relation (117) sur l'indice l de $l=0$ à $l=\infty$, il vient :

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum_{l=0}^{\infty}(m|\beta(t)|n)^{(2l)}&=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m|\beta(t)|n)\\ &=-\frac{1}{\hbar^2}\sum_a\int_0^\infty\mathrm{d}u\,\overline{(m|V(u)|a)\;(a|V(0)|m)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{ma}u}\,(m|\beta(t)|n)\\ &\quad-\frac{1}{\hbar^2}\sum_a\int_{-\infty}^0\mathrm{d}u\,\overline{(n|V(u)|a)\;(a|V(0)|n)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{na}u}\,(m|\beta(t)|n)\qquad(69)\\ &\quad+\frac{1}{\hbar^2}\sum_a\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}u\,\overline{(m|V(u)|a)\;(a+n-m|V(0)|n)}\,\mathrm{e}^{i\omega_{ma}u}\,(a|\beta(t)|a+n-m)\end{aligned}$$

12. **Discussion des équations de Boltzmann.** — En démontrant les équations (69) à partir de l'équation de Schrödinger, nous avons établi l'irréversibilité du comportement d'un système de N spins non seulement en ce qui concerne la relaxation énergétique (déjà traitée par Van Hove dans d'autres cas et d'une manière différente), mais également en ce qui concerne la relaxation transversale. Les équations (69) sont valables pour

$$t \gg \tau_c \quad \text{et} \quad t \gg |\gamma H_0|^{-1} \tag{118}$$

et à la condition que la perturbation V soit suffisamment petite, ou plus exactement à la condition (moins restrictive que la précédente) que

$$\left.\begin{aligned} &\left| \frac{1}{\hbar^2} \int \mathrm{d}u \; \overline{(m|V(u)|a)\;(a|V(0)|m)}\; e^{i\omega_{ma}u} \right| \ll |\gamma H_0| \\ &\left| \frac{1}{\hbar^2} \int \mathrm{d}u \; \overline{(m|V(u)|a)\;(a+n-m|V(0)|n)}\; e^{i\omega_{ma}u} \right| \ll |\gamma H_0| \end{aligned}\right\} \tag{119}$$

quels que soient m, a, et n. Physiquement, (119) signifie que la largeur d'un niveau d'énergie E_m est faible devant l'intervalle $|\hbar\gamma H_0|$ qui sépare deux niveaux voisins.

Les équations (69) sont du type (68). Les temps de relaxation sont donc les inverses des valeurs propres de la matrice Λ, plus exactement les parties réelles de ces inverses. Les parties imaginaires correspondent à des déplacements des niveaux d'énergie E_m, E_p, ... dus à la persistance des interactions spin-réseau. Ces déplacements sont en général trop faibles pour être observables actuellement. La matrice Λ est du type

$$\Lambda = \begin{vmatrix} \Lambda^{(E)} & & & & & & & & \\ & \Lambda^{(-1)} & & & & & & & \\ & & \Lambda^{(+1)} & & & & & & \\ & & & \ddots & & & & & \\ & & & & \Lambda^{(-g)} & & & & \\ & & & & & \Lambda^{(+g)} & & & \\ & & & & & & \ddots & & \\ & & & & & & & \Lambda^{(-2I)} & \\ & & & & & & & & \Lambda^{(+2I)} \end{vmatrix} \tag{120}$$

$\Lambda^{(E)}$ est la matrice W_{mp} (71) correspondant à la relaxation énergétique. Cette matrice a été étudiée en détail dans la thèse de Lurçat [9]. Les autres matrices $\Lambda^{(-1)}, \ldots, \Lambda^{(-g)}, \Lambda^{(+g)}, \ldots \Lambda^{(+2I)}$ correspondent à la relaxation transversale. En examinant les coefficients dans (69), on remarque que $\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(m|\beta(t)|n)$ s'exprime à l'aide des seuls éléments $(a|\beta(t)|b)$ pour lesquels $b - a = n - m$. $\Lambda^{(g)}$ désigne donc la sous-matrice de Λ reliant entre eux tous les éléments de matrice $(m|\beta(t)|n)$ (et leurs dérivées) pour lesquels $n - m = g$. Aucune étude approfondie n'a été faite de ces matrices $\Lambda^{(g)}$. La matrice $\Lambda^{(g)}$ est une matrice carrée de dimension $2I + 1 - |g|$, il lui correspond par conséquent $2I + 1 - |g|$ temps de relaxation transversale

$$T_1^{(g)},\; T_2^{(g)},\; \ldots,\; T_{2I+1-|g|}^{(g)}.$$

Mais tous ces temps de relaxation transversale n'ont pas le même intérêt physique. Pratiquement, toutes les mesures de temps de relaxation transversale effectuées jusqu'à présent portaient sur la relaxation des composantes transversales $\langle M_x(t)\rangle = \gamma\hbar \langle I_x(t)\rangle$ et $\langle M_y(t)\rangle = \hbar\gamma \langle I_y(t)\rangle$ de l'aimantation totale. A cause des règles de sélection des opérateurs I_x et I_y ($\Delta m = \pm 1$) et en vertu de l'égalité (32), la relaxation de $\langle M_x(t)\rangle$ et $\langle M_y(t)\rangle$ ne fait apparaître que les temps

$$T_1^{(1)},\; T_2^{(1)},\; \ldots,\; T_{2I}^{(1)} \tag{121}$$

avec $g = 1$(ceux avec $g = -1$ sont les mêmes).

Ce sont les temps (121) qui présentent le plus grand intérêt.

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe 4, la théorie de la relaxation développée ici est valable pour un système de spins nucléaires dans un liquide à condition que les interactions spin-spin entre spins nucléaires identiques ne soient pas trop importantes. La théorie de la relaxation énergétique présentée ici reste valable pour la relaxation quadrupolaire énergétique dans un cristal moléculaire ou ionique en résonance nucléaire magnétique ; avec quelques modifications, la théorie reste également valable pour la relaxation quadrupolaire énergétique dans un cristal moléculaire en résonance quadrupolaire. De même, elle est encore valable pour la relaxation énergétique par interaction avec les électrons de conduction en résonance nucléaire magnétique dans les métaux, etc.... Mais la théorie de la relaxation transversale présentée ici ne sera valable pour les cristaux moléculaires et ioniques et pour les métaux que dans certains cas. Prenons l'exemple d'un cristal moléculaire. Alors que dans un liquide, l'interaction dipolaire (8) est nulle en moyenne $(\overline{V(t)} = 0)$, elle ne le sera plus en général dans un cristal $(\overline{V(t)} \neq 0)$, où il subsiste par conséquent une interaction dipolaire statique $\overline{V(t)}$. Celle-ci, à cause de son caractère statique, ne pourra pas en général (à condition de n'être pas trop importante) induire des échanges d'énergie entre les spins et le réseau, mais par contre, elle contribuera à la relaxation transversale qui n'exige aucun échange d'énergie entre les spins et le réseau. Cette interaction dipolaire statique se manifeste encore par l'élargissement des raies de résonance nucléaire qu'elle provoque, élargissement qui vient s'ajouter à celui dû à la relaxation énergétique (durée finie des niveaux

d'énergie E_m, quatrième relation d'incertitude !). On peut admettre que notre théorie de la relaxation transversale reste valable tant que l'élargissement dipolaire statique de la raie demeure faible devant celui dû à la relaxation énergétique. Ces restrictions ont semble-t-il été perdues de vue par Wangsness et Bloch qui ont postulé pour leur théorie de la relaxation un domaine de validité beaucoup plus étendu qu'il n'est en réalité.

Nous avons remarqué au paragraphe 3 que dans la théorie de la relaxation présentée ici, le thermostat apparaissait comme un système classique et non pas quantique. Il en résulte que

$$W_{mp} = W_{pm}$$

comme on le vérifie sur (71) et qu'à l'équilibre thermique, tous les niveaux E_m sont également peuplés de spins : $(m|\sigma(\infty)|m) = (n|\sigma(\infty)|n)$ quels que soint m et n. On peut montrer que l'équation de Schrödinger (22) d'où nous sommes partis est la limite vers laquelle tend l'équation quantique rigoureuse

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}t} = (K + H_R + V)\Phi$$

lorsque l'on fait tendre $\hbar\omega_{mn}/kT$ vers zéro, ou encore lorsque l'on fait tendre la température T du thermostat vers l'infini. Les rapports entre théorie quantique et théorie semi-quantique, entre point de vue A et point de vue B, ont été étudiés dans un article de l'auteur. (La résonance quadrupolaire dans les liquides, paragraphe 3, *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 876). La théorie présentée ici est la théorie générale de la relaxation d'un système de « particules » non interagissantes (ou faiblement interagissantes) en contact avec un thermostat à une température T telle que les énergies $\hbar\omega_{mn}$ mises en jeu soient faibles devant kT. Il convient de noter que les matrices

$$\sigma(t) - \sigma(\infty) \quad \text{et} \quad \beta(t) - \beta(\infty)$$

obéissent aux mêmes équations respectivement (43) et (69) que les matrices $\sigma(t)$ et $\beta(t)$, ainsi qu'on le vérifie aisément. En particulier $N[(m|\beta(t)|m) - (m|\beta(\infty)|m)]$ représente la différence entre les populations du niveau E_m à l'instant t et à l'équilibre thermique. Les équations de Boltzmann (69) dans lesquelles on aura remplacé $\beta(t)$ par $[\beta(t) - \beta(\infty)]$ représentent correctement la relaxation (abstraction faite des termes en $\hbar\omega_{mn}/kT$ que l'on néglige puisque $\hbar\omega_{mn} \ll kT$) et elles permettent d'exprimer correctement les valeurs initiales $N[(m|\beta(0)|m) - (m|\beta(\infty)|m)]$ des populations relativement à leur valeur d'équilibre. Nous présenterons ultérieurement une extension de la théorie exposée ici, extension dans laquelle le thermostat aura une température finie et qui fournira des probabilités de transition W_{mp} et des populations d'équilibre $N(m|\beta(\infty)|m)$ convenablement pondérées par les facteurs de Boltzmann. Wangsness et Bloch traitent le réseau comme un système quantique possédant une température finie, mais leur travail n'est pas une « théorie de l'irréversibilité » puisqu'ils font appel à l'artifice des phases (du réseau) réparties au hasard.

13. **Irréversibilité, « Umkehreinwand » et « Wiederkehreinwand »**. — Notre démonstration des équations (69) a clairement prouvé qu'il n'y a aucune contradiction entre les équations (69) de Boltzmann qui décrivent la relaxation énergétique et transversale et l'équation (22) de Schrödinger réversible par rapport au temps. En effet, (69) n'est équivalent à (22) que compte tenu des conditions initiales *a*) *b*) *c*) du paragraphe 6. Ces conditions ont été imposées pour que l'on puisse en déduire les égalités (41) et (42) essentielles pour établir (69). Pour que (41) et (42) puissent être vérifiées en toute rigueur et non seulement approximativement, il faudrait que le nombre N de spins nucléaires dans le liquide soit infini. Par conséquent, on ne peut rigoureusement déduire la relaxation (69) des spins nucléaires à partir de l'équation de Schrödinger (22) que pour un système d'une infinité de spins. Pour N très grand, mais fini, les équations (69) constituent une bonne approximation, mais elles ne sont pas rigoureusement vérifiées puisqu'elles excluent les fluctuations des grandeurs macroscopiques (32) pendant la relaxation. Pratiquement, on opère toujours sur $N > 10^{12}$ spins nucléaires, il est alors impossible de mettre en évidence les fluctuations parce qu'elles sont trop faibles, et l'on constate que les équations (70), conséquences de (69), sont toujours bien vérifiées par l'expérience.

Il est nécessaire de souligner que la condition (17) à laquelle doit satisfaire la perturbation V ne peut être rigoureusement vérifiée que pour un thermostat comportant une infinité de degrés de liberté (donc dans le cas où le thermostat est un liquide, pour un liquide composé d'une infinité de molécules). Une assemblée formée d'un petit nombre N de spins en contact avec un thermostat infini pourra-t-elle se relaxer ? (On pourrait « réaliser » expérimentalement une telle situation en mettant dans un solvant infini les N molécules porteuses des N spins nucléaires en question). Notre théorie semble montrer qu'il n'y a pas relaxation des spins en ce cas, malgré le fait que le système {spin + thermostat} comporte toujours une infinité de degrés de liberté. (A première vue, il semble qu'il y ait là une contradiction entre les résultats de Van Hove et les nôtres). En effet, les égalités (41) et (42) ne pourraient être satisfaites pour un nombre N de spins qui ne serait pas très grand. Il est alors vraisemblable que le système des N spins décrirait indéfiniment des « cycles de Poincaré » [10, 11] tout à fait irréguliers, mais de plus en plus

rétrécis lorsque N diminue. On pourra comparer ces résultats avec ceux obtenus par J. Eisenstein [12]. Celui-ci a montré par intégration directe de l'équation de Schrödinger qu'un système de deux (!) spins couplés par leur interaction dipolaire ne se relaxe pas.

L'idée que seuls pourraient se relaxer des systèmes macroscopiques, à très grand nombre de degrés de liberté, n'est pas une idée nouvelle. En fait, cette idée avait été mise en avant pour permettre d'échapper au « Wiederkehreinwand » de Zermelo [10, 11] basé sur un théorème de Poincaré selon lequel tout système fini (à nombre fini de degrés de liberté) est quasi-périodique. (Ce sont ces parcours quasi-périodiques qui constituent les cycles de Poincaré). Mais malgré la reconnaissance de ce que la relaxation ne pouvait être que le fait d'un système macroscopique, connaissance acquise depuis plus de cinquante ans, personne n'avait réussi avant Van Hove à prouver, en partant des équations de la dynamique (classique ou quantique), qu'il y a effectivement relaxation en faisant tendre N (nombre de degrés de liberté du système) vers l'infini. On voit clairement ici comment le fait que N doive être très grand s'insère dans le raisonnement en tant que condition indispensable.

14. **Le rôle de la mécanique statistique dans la théorie des phénomènes de relaxation.** — Nous désirons attirer l'attention sur le fait que le problème de l'irréversibilité de l'évolution du système des N spins n'a pas été traité ici par les méthodes de la mécanique statistique. On justifie habituellement [13] l'introduction de méthodes statistiques pour traiter les problèmes de relaxation par le fait que l'on ne possède de l'état initial de non-équilibre du système à étudier qu'une connaissance incomplète, « macroscopique ». Ceci signifie que seules sont connues à l'instant initial un certain nombre de grandeurs macroscopiques $< G(0) >$ (32) relatives au système étudié. Dans le cas traité ici d'un système de N spins nucléaires, nous pouvons supposer par exemple que seules sont connues à l'instant initial les composantes $< M_x(0) >$, $< M_y(0) >$ et $< M_z(0) >$ de l'aimantation totale. Quant à la fonction d'onde $\Phi(0)$ du système étudié, elle n'est pas connue et ne peut être déduite de la seule connaissance des $< G(0) >$. C'est pourquoi on introduit un ensemble de Gibbs de systèmes, tous de nature identique à celle du système étudié. Chaque système S_λ de l'ensemble possédera une fonction d'onde $\Phi_\lambda(0)$ qui, à l'instant initial $t = 0$, est choisie de telle façon à ce que

$$(\Phi_\lambda(0)|G|\Phi_\lambda(0)) = < G(0) > \qquad (122)$$

c'est-à-dire de façon à être compatible avec la connaissance macroscopique que nous avons du système étudié à l'instant initial. On admet alors que le comportement du système étudié sera vraisemblablement proche du comportement « moyen » des systèmes S_λ de l'ensemble. Mais les conditions du type (122) ne suffisent pas à elles seules à déterminer la répartition des systèmes S_λ dans l'ensemble, c'est-à-dire à choisir un opérateur densité ρ. Pour fixer ρ, il faut introduire des postulats de nature statistique, par exemple égalité des probabilités *a priori* de tous les états m compatibles avec (122) et répartition au hasard des phases de tous les états m compatibles avec (122). La discussion de ces postulats statistiques est très clairement présentée dans le livre de Tolman *: The principles of Statistical Mechanics* [13] auquel nous renverrons le lecteur pour une étude approfondie de cette question. Seul nous importe ici le fait que l'introduction de méthodes statistiques pour traiter les problèmes de relaxation, c'est-à-dire l'introduction d'un ensemble de Gibbs de systèmes S_λ et d'un opérateur densité ρ nécessite le recours à des postulats statistiques qui ne sont pas réductibles à ceux de la mécanique (classique ou quantique). L'introduction d'arguments statistiques dans l'étude de la relaxation est due à Boltzmann. Son point de vue statistique (évolution du système S vers les états les plus probables, etc...) est trop connu pour qu'il soit nécessaire de s'y arrêter ici. Ce point de vue garde encore aujourd'hui toute sa valeur intuitive, mais il nous semble juste de reconnaître qu'il représente une étape dans l'étude de la relaxation, étape où il manquait la claire conscience de la possibilité de déduire la relaxation uniquement à l'aide des lois de la mécanique et sans faire appel à des arguments statistiques.

Certains auteurs, devant la difficulté de déduire la relaxation d'un système macroscopique à partir de l'équation de Schrödinger, et sous l'influence des travaux de Boltzmann, Gibbs, Tolman, etc... ont admis précisément que ce problème fondamental ne pouvait être traité uniquement dans le cadre des lois de la mécanique quantique, mais nécessitait en plus pour être résolu l'introduction d'hypothèses statistiques [14]. La déduction de la relaxation à l'aide des seules lois de la mécanique quantique que nous avons présentée ici, de même que la déduction de Van Hove, s'inscrivent en faux contre une telle opinion. Non seulement l'usage des ensembles statistiques était parfaitement inutile ici, mais il aurait certainement obscurci la recherche des conditions initiales suffisantes pour qu'il y ait relaxation. Le théorème H déduit ici n'est pas un théorème H « statistique », c'est-à-dire relatif au comportement moyen des systèmes S_λ dans un ensemble de Gibbs, c'est un théorème H « exact » [5].

[5] Il convient de noter ici qu'un thermostat n'a pu être défini jusqu'à présent que moyennant le recours aux postulats statistiques mentionnés.. De même, les conditions (16) et (17) n'ont pu jusqu'à présent être clairement déduites à partir de la seule mécanique par la théorie cinétique des liquides. Il est cependant possible que le travail de Van

Cependant, notre démonstration des équations (69) n'épuise pas la question de l'irréversibilité de l'évolution du système des N spins nucléaires. Il subsiste la question de savoir si d'autres conditions initiales que les conditions *a*) *b*) *c*) du paragraphe 6 pourraient également conduire à la relaxation. Il subsiste également l'importante question de savoir pourquoi de telles conditions finissent toujours par être réalisées pratiquement ([6]). On peut tirer des conceptions de Boltzmann une argumentation statistique pour expliquer ce fait, mais il reste à en fournir une justification plus précise.

15. **Relaxation transversale et forme des raies de résonance nucléaire.** — Le champ magnétique de radiofréquence dont on désire étudier l'absorption par le système des N spins nucléaires étant supposé de polarisation rectiligne suivant Ox (Ox étant perpendiculaire à la direction Oz du champ magnétique constant $\mathbf{H}_0$) et d'intensité suffisamment faible pour que l'état de régime qui s'établit soit très proche de l'équilibre thermique, le spectre d'absorption est donné à un facteur multiplicatif près par

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Trace de } \overline{[I_x(t)\ I_x]}\, e^{-i\omega t}\, dt \qquad (123)$$

où I_x désigne la composante du vecteur spin sur l'axe Ox, et où $I_x(t)$ désigne cette même composante en représentation de Heisenberg

$$I_x(t) = T^*(t)\, I_x\, T(t)$$

$T(t)$ étant l'opérateur (44). Mais

$$\text{Trace de } \overline{[I_x(t)\, I_x]} = \sum_{\substack{m.n\\ p,q}} \overline{(m|T(t)|p)\ (q|T(t)^*|n)}\ (n|I_x|m)\ (p|I_x|q) \qquad (124)$$

On voit ainsi réapparaître les expressions $\overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}$ qui intervenaient dans la théorie de la relaxation. En vertu des égalités (43), (63) et (69), on aura (avec $q = p + n - m$) ([7])

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}\left[e^{i\omega_{nm}t}\ \overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}\right]\\
&\quad = -\frac{1}{\hbar^2}\sum_a \int_0^{\infty} du\ \overline{(m|V(u)|a)\ (a|V(0)|m)}\ e^{i\omega_{ma}u}\left[e^{i\omega_{mn}t}\ \overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}\right]\\
&\quad\quad -\frac{1}{\hbar^2}\sum_a \int_{-\infty}^{0} du\ \overline{(n|V(u)|a)\ (a|V(0)|n)}\ e^{i\omega_{na}u}\left[e^{i\omega_{mn}t}\ \overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}\right]\\
&\quad\quad +\frac{1}{\hbar_2}\sum_a \int_{-\infty}^{+\infty} du\ \overline{(m|V(u)|a)\ (a+n-m|V(0)|n)}\ e^{i\omega_{ma}u}\left[e^{i\omega_{mn}t}\ \overline{(a|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|a+n-m)}\right]
\end{aligned}\right\} \qquad (125)$$

Ces équations permettent de calculer la trace (124). A cause des règles de sélection de l'opérateur I_x, on devra avoir

$$q = p \pm 1, \qquad n = m \pm 1.$$

On voit donc que le problème de la détermination de la forme des raies de résonance nucléaire est équivalent à un cas particulier du problème général de la relaxation transversale, à savoir à la relaxation transversale de quantités $< G(t) >$ G ayant la règle de sélection $\Delta m = \pm 1$.

La raie, associée aux transitions $\Delta m^{(j)} = \pm 1$, sera donc en général une superposition de courbes de Lorentz, les paramètres T_2 des diverses courbes étant les temps de relaxation $T_1^{(1)}$, $T_2^{(1)}, \ldots, T_{2I}^{(1)}$ (121) :

$$A(\omega) = \sum_{j=1}^{2I} h_j \frac{1}{1 + [T_j^{(1)}(\omega - \omega_0)]^2} \qquad (126)$$

Les $T_j^{(1)}$ peuvent donc être interprétés indifféremment comme des temps de relaxation transversale associés aux grandeurs G dont la règle de sélection est $\Delta m = \pm 1$ ou comme des paramètres T_2 relatifs à la largeur des raies (126). Nous renverrons pour l'étude approfondie des formes de raie à l'article d'Ayant [8] qui est le premier à avoir donné une théorie correcte de la forme des raies de résonance nucléaire dans les liquides.

La théorie de la relaxation développée ici est un cadre général qu'il faut remplir en fixant d'une

Hove ouvre la voie à une définition purement mécanique d'un thermostat. Quoi qu'il en soit, l'équation réversible (22) une fois posée est résolue à l'aide des seules lois de la mécanique quantique, aucun ensemble statistique n'étant introduit pour représenter les spins.

([6]) Comme nous l'avons vu, l'état initial du système dont on désire étudier la relaxation n'est pas complètement connu (parce que le système possède un très grand nombre N de degrés de liberté). On est ainsi tenté d'attribuer la relaxation à cette connaissance partielle de l'état initial. C'est ce que semble faire R. Brout [16] d'après lequel notre ignorance de l'état initial est « incorporée dans une hypothèse initiale » et « permet ainsi de prendre la moyenne sur un grand nombre de variables ». Un tel point de vue est tout à fait inacceptable. La relaxation est un processus physique objectif, réellement observé, et indépendant de notre connaissance du système à l'instant initial. Nos conditions a, b) et c) du paragraphe 6 suffisantes pour qu'il y ait relaxation ne sont nullement incompatibles avec une connaissance microscopique complète de l'état initial (aussi complète que le permet la mécanique quantique). Si nous possédions d'un système macroscopique une connaissance microscopique complète à l'état initial, pourvu seulement que celui-ci vérifiât les conditions a), b) et c) du paragraphe 6, il y aurait relaxation. Nulle part ici, nous n'avons moyenné sur notre ignorance !

([7]) Les expressions $\overline{(m|T(t)|p)\ (q|T^*(t)|n)}$ ne sont sensiblement différentes de zéro que pour $q = p + n - m$. Cela a été démontré par Ayant [8] au second ordre en V. Cela est également visible sur (60) au second ordre en V. Nous laissons la démonstration générale de ce fait (elle n'est pas difficile !) aux soins du lecteur.

part la nature du couplage V et en explicitant d'autre part la nature des mouvements moléculaires dans le thermostat. Dans un prochain article de cette série, nous développerons la théorie de la relaxation quadrupolaire dans les liquides dont un résumé succinct a paru : [17]) et nous confronterons la théorie avec les résultats expérimentaux ([8]).

([8]) La théorie exposée en détail dans cet article a été brièvement résumée dans trois notes de l'auteur : [6] et [15].

Manuscrit reçu le 28 décembre 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pauli (W.), Festschrift zum 60. Geburstage Sommerfeld's, 1928, p. 30.
[2] Van Hove (Léon), *Physica*, 1955, **21**, 517.
[3] Seiden (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 763.
[4] Seiden (J.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 876.
[5] Wangsness (R. K.) et Bloch (F.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 728.
[6] Seiden (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 1450.
[7] Blœmbergen (N.), *Thèse*, 1948.
[8] Ayant (Y.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 411.
[9] Lurçat (F.), *Thèse*, 1956, Paris, à paraître.
[10] Uhlenbeck G. E.), Notes on the statistical mechanics of non-equilibrium phenomena, lectures given at Princeton University, 1954.
[11] Ehrenfest (P.) et Ehrenfest (T.), *Enzykl. d. Math., Wiss.*, 1911, **4**, 2, Heft 6.
[12] Eisenstein (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 603.
[13] Tolman (R. C.), The principles of statistical mechanics Oxford University Press, 1938.
[14] Montroll (E. W.) et Green (M. S.), *Ann. Rev. Phys. Chemistry*, 1954, **5**, 449.
[15] Seiden (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **243**, 1201 et 1308.
[16] Brout (R.), *Physica*, 1956, **22**, 509.
[17] Seiden (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2715.
[18] Brout (R.) et Prigogine (I.), *Physica*, 1956, **22**, 621.

REVUE DES LIVRES

L'énergie atomique dans ses répercussions sur la vie et la santé. (1 vol., 13,5 × 21 cm, 254 pages, Édition de l'Expansion, Paris, 1956, 1 000 F.)

C'est le compte rendu d'une conférence scientifique qui s'était réunie au Muséum National d'Histoire Naturelle les 1er et 2 juillet 1955. Des physiciens atomistes, des géophysiciens, des météorologistes, des biologistes, des généticiens et des médecins y ont mis en commun les résultats de leurs recherches et de leurs travaux de mises au point, sur des questions vitales pour l'avenir de l'espèce humaine.

Les principaux rapports sont les suivants : Dangers liés à l'équipement atomique, par F. Netter. — Effets radioactifs immédiats et différés des explosions atomiques, par R. Chastel. — Analyses des cendres radio-actives projetées lors de l'explosion de Bikini du 1er mars 1954, par J. Labergrigue-Frolow et T. Yuasa. — Propagation à grande distance et caractéristiques des particules radio-actives issues des explosions atomiques, par H. Garrigue. — Influences éventuelles des explosions atomiques sur l'évolution du temps, par J. Roulleau. — Mesure de la radio-activité de l'air et de la pluie, par O. Tanaevsky et E. Vassy. — Les nuages radio-actifs, par J. Orcel. — Exposé général sur les effets biologiques des radiations ionisantes, par A. Lacassagne. — Problèmes médicaux posés par les effets immédiats des explosions atomiques, par P. Vigier. — Lésions oculaires consécutives aux explosions ou aux recherches d'énergie atomique, par M. A. Dollfus. — Radiations atomiques et vie aquatique, par M. Fontaine. — Danger biologique des poussières radio-actives émettrices de rayons bêta, par M. Lefort. — Le problème de l'action biologique des faibles doses de radiations ionisantes, par H. Marcovich. — L'énergie ionisation et l'avenir du patrimoine héréditaire humain, par R. Turpin et J. Lejeune. — Protection contre les rayonnements, par P. Savel. — Les aérosols et gaz radio-actifs dans l'industrie atomique, par J. Labeyrie. — Protection thérapeutique des radio-lésions, par H. Marcovich.

En outre sont reproduits les exposés de A. Haddow (Grande-Bretagne) et E. Rabinowitch (U. S. A.) sur les responsabilités humaines du savant, ainsi qu'une partie substantielle des discussions qui furent soulevées à propos des effets météorologiques des explosions, de l'efficacité des moyens de protection et des mutations génétiques induites par les radiations atomiques.

A part l'étude des périls spectaculaires causés par les explosions nucléaires, il faut signaler les développements importants qui ont été consacrés aux dangers liés à la manipulation des radioéléments ou des autres sources de radiations ionisantes et qui ne manqueront pas d'attirer l'attention de nombreux physiciens.

M. Jessel.

STRUCTURES HYPERFINES DE RAIES DU SPECTRE D'ARC DU MERCURE ET MOMENT QUADRUPOLAIRE DE ^{201}Hg

Par JEAN BLAISE et HENRI CHANTREL,
Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue (Seine-et-Oise).

Introduction. — Nous avons entrepris en 1952 de vérifier les performances des interféromètres Fabry-Perot à couches diélectriques ; depuis cette époque, chaque amélioration apportée aux spectromètres photoélectriques à un seul étalon [1] et à double étalon, a été contrôlée en étudiant la structure hyperfine d'une raie du mercure. Étant donné le grand nombre d'auteurs qui se sont intéressés à la structure hyperfine des raies du mercure, (il y a eu 70 publications sur ce sujet depuis 1930), nous avons été supris de constater le besoin d'une révision systématique de certaines structures déterminées antérieurement. Grâce aux nombreux enregistrements de raies ainsi effectués, nous avons maintenant à notre disposition toutes les données expérimentales nécessaires à la détermination des moments nucléaires des isotopes impairs du mercure et, en particulier, du moment quadrupolaire de l'isotope 201.

Le moment quadrupolaire de ^{201}Hg a été déterminé pour la première fois en 1935 par Schüler et Schmidt [2] à partir des constantes de couplage quadrupolaire B des termes $6p\ ^3P_2^0$ et $6p\ ^3P_1^0$ du spectre d'arc du mercure ; ils obtinrent un moment quadrupolaire $Q = 0{,}5 \times 10^{-24}$ cm^2. En 1950, Murakawa et Suwa [3], utilisant le terme $6p\ ^3P_1^0$, ont obtenu $Q = 0{,}2 \times 10^{-24}$ cm^2. De leur mesure de la résonance quadrupolaire nucléaire d'un cristal de $HgCl_2$, Dehmelt, Robinson, et Gordy [4], en 1954, ont déduit un moment quadrupolaire de $0{,}6 \times 10^{-24}$ cm^2. Enfin, récemment, Murakawa [5], ayant amélioré sa mesure de la structure hyperfine du terme $^1P_1^0$ et tenu compte dans le calcul de Q des interactions de configurations électroniques, a conclu à une valeur de $0{,}42 \times 10^{-24}$ cm^2.

De telles divergences n'ont rien d'étonnant quand on songe d'une part à la difficulté de la détermination des constantes de couplage B qui sont très sensibles aux erreurs de mesure et d'autre part aux hypothèses intr duites dans le calcul de Q à partir de B, que ce soit en spectroscopie optique ou, surtout, en radiofréquence. Un des buts de ce travail a donc été la détermination aussi précise que possible des constantes de couplage B des termes P^0 de la configuration $6s6p$ de Hg I. L'accord entre les valeurs de Q, déduites de ces constantes B, est susceptible d'être amélioré par un raffinement des calculs.

Dans tout ce qui suit, les notations utilisées sont celles de Kopfermann [6].

L'énergie W_F des niveaux hyperfins d'un terme spectral d'énergie W_J est donnée par la formule de Casimir [7] :

$$W_F = W_J + A\frac{C}{2} + B\frac{\frac{3}{4}C(C+1) - I(I+1)\,J(J+1)}{2I(2I-1)\,J(2J-1)}$$

où $\qquad C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1),$

F est le nombre quantique hyperfin, J le nombre quantique interne et I le spin nucléaire. Le facteur d'intervalle magnétique A et la constante de couplage quadrupolaire B seront exprimés en millikaysers (1 mK $= 10^{-3}$ cm^{-1}).

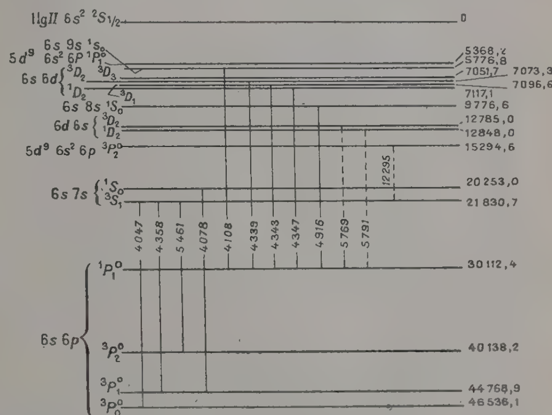


FIG. 1. — Schéma de niveaux du spectre d'arc du mercure.

La figure 1 donne le schéma des niveaux qui fournissent les transitions les plus importantes de Hg I. On voit que pour la détermination du moment quadrupolaire, les termes intéressants sont ceux de la configuration $6s6p$. Parmi eux, il n'y a que le terme $^3P_2^0$ qui soit indépendant du couplage et qui permette donc un calcul simple de Q à partir de B. C'est pour cette raison qu'il a été choisi par Schüler et Schmidt. Nous verrons qu'on peut déterminer directement les trois intervalles hyperfins de ce terme à partir de la raie λ 5 461 ($6s6p\ ^3P_2^0 - 6s7s\ ^3S_1$) et qu'on obtient ainsi une valeur précise de B. L'interprétation de la raie

verte nécessite au préalable la détermination de la structure hyperfine du terme $^3S_1$ que l'on déduit de la raie λ 4 047 ($6s6p\ ^3P_0^0$ — $6s7s\ ^3S_1$).

La structure hyperfine du terme $^3P_1^0$ est mesurée directement sur la raie λ 4 078 ($6s6p\ ^3P_1^0$ — $6s7s\ ^1S_0$) dont toutes les composantes sont parfaitement résolues.

Le raie λ 4 358 ($6s6p\ ^3P_1$ — $6s7s\ ^3S_1^0$) permet un contrôle très satisfaisant des déterminations séparées des structures hyperfines des termes $^3P_1^0$ et $^3S_1$.

Quant au terme $6s6p\ ^1P_1^0$, la détermination de sa structure hyperfine devrait pouvoir se déduire immédiatement de l'étude des raies λ 4 916 ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s8s\ ^1S_0$) ou λ 4 108 ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s9s\ ^1S_0$) qui sont identiques, au déplacement isotopique près. Malheureusement, la composante médiane de l'isotope 201 est masquée par la plus intense de l'isotope 199. Nous indiquerons un procédé basé sur des considérations de déplacements isotopiques qui permet d'estimer la position de cette composante et par suite d'évaluer B.

Murakawa et Suwa ont essayé de déduire la structure du terme $^1P_1^0$ de la raie λ 5 790 ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s6d\ ^1D_2$). Cette raie est perturbée par λ 5 789 ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s6d\ ^3D_1$) et de plus, les composantes intéressantes pour le calcul de B sont très faibles (1,10 et 0,22 %) et leur distance est inférieure à 50 mK, soit moins de 1/25 de la structure totale, ce qui limite sérieusement la précision de la mesure.

Nous avons mesuré la raie λ 4 347 ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s7d\ ^1D_2$) qui présente une structure hyperfine du même type que λ 5 790.

Il s'est avéré que le terme $7d\ ^1D_2$ était perturbé par le terme $7d\ ^1D_3$, cette perturbation étant analogue à celle des termes $6d\ ^1D_2$ et $6d\ ^1D_3$, bien que plus faible. Dans ces conditions le contrôle de la structure du terme $6p\ ^1P_1^0$ à l'aide de cette raie est assez aléatoire.

Résultats expérimentaux. — Les enregistrements des raies ont été effectués avec des épaisseurs d'étalon comprises entre 1,132 et 65,250 mm (¹). Les grandes épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un comparateur, les faibles à l'aide des raies λ 4 358 et λ 4 347 de Hg^{198}.

Nous avons utilisé sept types de sources de lumière dont la puissance allait de 1,5 W à 2 KW. Les positions des composantes de structure hyperfine sont identiques, quel que soit le type de lampe, mais leurs intensités relatives ne sont les intensités théoriques que pour les lampes fonctionnant sous faible pression. Nous ne parlerons dans la suite que des enregistrements effectués avec une cathode creuse de Schüler refroidie à l'azote ou à l'hydrogène liquides, le néon ou l'hélium servant à produire la décharge. Nous avons également obtenu de bons enregistrements de raies faibles avec un tube scellé contenant de la vapeur de mercure pure et excité au moyen d'un générateur H. F. à magnétron (« Raytheon microtherm unit ») de 2 450 Mc/s, en n'utilisant que 10 à 15 % de la puissance disponible et en refroidissant le tube avec un ventilateur.

D'après Nier [8], les abondances relatives des isotopes du mercure sont les suivantes :

TABLEAU I

Isotopes	196	198	199	200	201	202	204
Abondances relatives	0,146	10,02	16,84	23,13	13,22	29,80	6,85

Chaque fois que cela a été possible, nous avons pris comme origine des structures hyperfines la composante de l'isotope 200. Presque toutes les raies étudiées ayant déjà été analysées par Schüler et ses collaborateurs [1], [9], [10], nous avons adopté leurs notations.

Nous indiquons pour chaque raie la structure observée, la position des centres de gravité des isotopes 199 et 201 et les schémas de niveaux hyperfins correspondants.

A moins d'indication contraire, l'erreur probable sur la position des composantes est inférieure à 1 mK.

Raie λ 4 047 Å ($6s6p\ ^3P_1^0$ — $6s7s\ ^3S_1$). — Un enregistrement fait avec une épaisseur d'étalon de 3,836 mm permet la détermination directe du terme $7s\ ^3S_1$, toutes les composantes des isotopes impairs étant parfaitement résolues. Au cours d'un enregistrement fait avec une épaisseur de 5,146 mm, nous avons substitué à la cathode

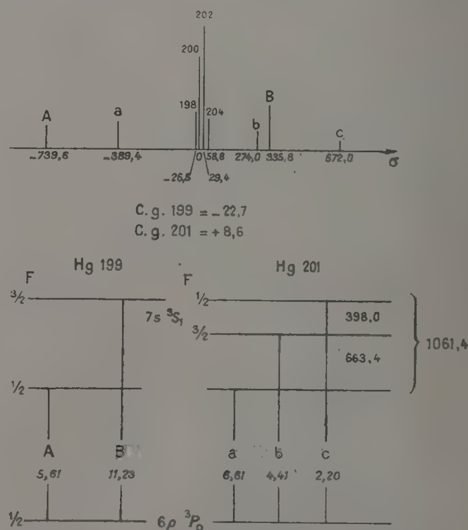


Fig. 2. — λ 4 047 Å ($6s6p\ ^3P_0$ — $6s7s\ ^3S_1$).

(¹) Sur l'enregistrement de la raie λ 4 358 effectué avec une épaisseur de 1,132 mm, les composantes g et e distantes de 69 mK sont encore séparées, ce qui indique une finesse *effective* de 65.

creuse une lampe à Hg^{198}, ce qui nous a permis de repérer la position de cet isotope par rapport aux composantes *a* et *B*. Enfin avec une épaisseur d'étalon de 22,105 mm, nous avons pu séparer les isotopes 200 et 202 et mesurer leur distance à la composante *B*. Aucune expérience ne nous ayant permis de séparer l'isotope 204, nous avons admis que les isotopes 200, 202 et 204 étaient équidistants.

Les figures 2 rassemblent les résultats ainsi obtenus. On voit que le terme $7s7s\ ^3S_1$ obéit parfaitement à la loi d'intervalle de Landé et qu'il a donc la symétrie sphérique, comme l'exige la distribution de sa densité électronique.

Raie λ 4 078 Å ($6s6p\ ^3P_1^0 — 6s7s\ ^1S_0$). — Toutes les composantes impaires étant résolues sur un enregistrement fait avec le tube excité en haute fréquence et une épaisseur d'étalon de 4,770 mm (*fig.* 3*a*), on a immédiatement la structure hyperfine du terme $6p\ ^3P_1^0$.

En raison de l'intensité plus faible de la raie λ 4 078, le déplacement isotopique 200-202 n'a pas

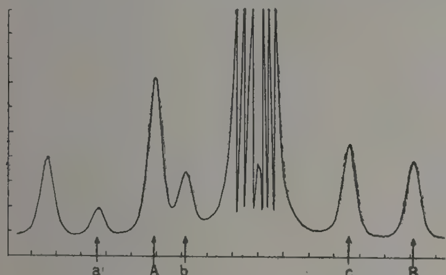
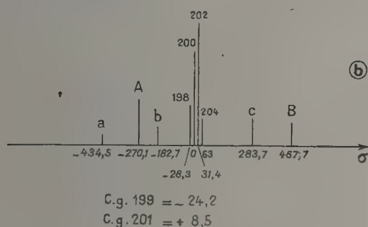


Fig. 3*a* : Tube excité en H. F. Épaisseur d'étalon : $e = 4{,}770$ mm.



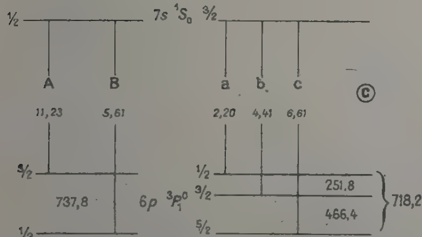


Fig. 3*b* et 3*c* : Structure hyperfine et schémas de niveaux.

Fig. 3. — λ 4 078 Å ($6s6p\ ^3P_1 — 6s7s\ ^1S_0$).

été mesuré avec une précision aussi grande que pour λ 4 047.

Comme pour λ 4 047, la substitution en cours d'enregistrement de la lampe à ^{198}Hg à la cathode creuse a permis de repérer la position de cet isotope par rapport aux composantes impaires

$$(A, 198 = 242 \pm 1 \text{ mK}).$$

Raie λ 4 358 Å ($6s6p\ ^3P_1^0 — 6s7s\ ^3S_1$). — Cette raie a été enregistrée avec des épaisseurs d'étalon très diverses et seule la composante *d* (0,59 %) n'a pas pu être isolée.

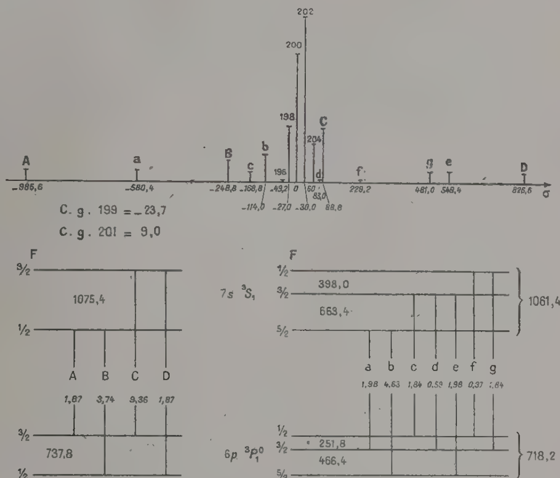


Fig. 4. — λ 4 358 Å ($6s6p\ ^3P_1 — 6s7s\ ^3S_1$).

L'accord avec la structure calculée à partir des termes $^3P_1^0$ et $^3S_1$ est excellent et nous considérerons donc comme très sûre la valeur de *B* tirée du terme $^3P_1^0$.

L'isotope 196 (0,15 %) est visible sur un enregistrement effectué avec la cathode creuse refroidie à l'azote liquide (intensité du courant : $I = 8$ mA) et une épaisseur d'étalon de 22,105 mm.

Raie λ 5 461 ($6s6p\ ^3P_2^0 — 6s7s\ ^3S_1$). — Cette raie a été enregistrée avec un étalon double, la cathode creuse étant refroidie à l'hydrogène liquide ($I = 7$ mA). Nous avons constitué ce double étalon d'un étalon à 7 couches diélectriques d'épaisseur 4,350 mm et d'un étalon à 5 couches d'épaisseur 34,800 mm ou 65,250 mm, soient les rapports, 8 ou 15.

D'autres enregistrements ont été faits avec un étalon simple d'épaisseur 22,105 mm et une cathode creuse refroidie à l'azote liquide ($I = 8$ mA).

Seules n'ont pas été résolues les composantes *B* (10,11 %) et *e* (1,41 %). L'intervalle (e, f) étant identique à l'intervalle (a, b) la position de e se calcule immédiatement.

La distance de B à la composante 202 est au maximum de 0,5 mK, B se trouvant du côté de la composante 200.

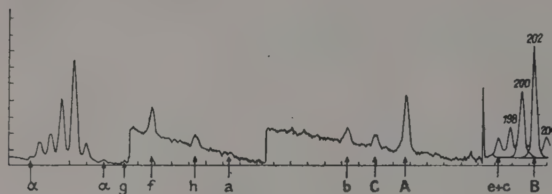


FIG. 5*a* : Cathode creuse refroidie à l'hydrogène liquide $I = 7$ mA.

Double étalon : ($e_0 = 65{,}250$ mm et $e_1 = e_0/15$.)

Les composantes paires ont été enregistrées avec une amplification 4 fois plus faible que celle utilisée pour le reste de l'enregistrement.

Les 2 composantes désignées par α sont des ghosts des composantes 200 et 202 + B.

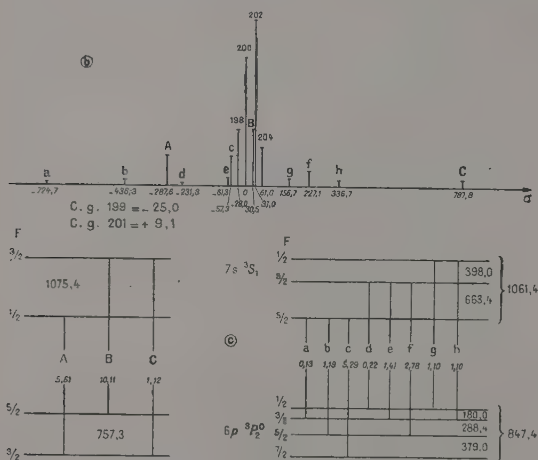


FIG. 5*b* et 5*c* : Structure hyperfine et schémas de niveaux.

FIG. 5. — λ 5 461 Å ($6s6p\ ^3P_2$ — $6s7s\ ^3S_1$).

POSITIONS RELATIVES DES ISOTOPES. — Les raies précédentes ont été mesurées avec une très grande précision et nous permettent de tirer des conclusions sur les déplacements isotopiques relatifs. En prenant comme unité le déplacement isotopique (200-202) dans chaque raie, on obtient les résultats suivants (Tableau II *a*).

Pour la raie λ 15 295 Å ($6s7s\ ^3S_1 — 5d^96s^26p\ ^3P_2^0$), les déplacements relatifs mesurés étaient les suivants [11] (Tableau II *b*).

C'est cette constance des déplacements isotopiques relatifs dans les raies non perturbées qui nous a permis par extrapolation d'interpréter les raies λ 4 916 et λ 4 108 Å dont il est impossible de résoudre la structure si l'on ne dispose pas d'isotopes enrichis.

λ 4 916 Å ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s8s\ ^1S_0$) et λ 4 108 Å ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s9s\ ^1S_0$). — Ces deux raies ont leur terme inférieur commun et leur terme supérieur n'a pas de structure hyperfine. Elles ne peuvent donc différer que par leur déplacement isotopique.

Ces raies sont peu intenses en cathode creuse, mais s'excitent très bien à l'aide du générateur H. F., comme le montre la figure 6*a* où la résolvance effective est de 930 000, l'épaisseur de l'étalon étant de 18,205 mm.

De l'intensité et de la largeur de la composante complexe B + b, on peut conclure que B et b coïncident à mieux que 2 mK près, dans la raie λ 4 916. On en déduit le schéma de niveaux de la figure 6*c*.

Les structures de la figure 6*b* ont été mesurées à partir du milieu à mi-hauteur de la composante complexe formée par les isotopes pairs. C'est pratiquement le centre de gravité des isotopes pairs qui, d'après le tableau II*a*, doit se trouver à une distance y de l'isotope 200 telle que $y = 0{,}49x$ où $x = (200\text{-}202)$.

Pour λ 4 916, la position du centre de gravité de Hg^{199} par rapport au centre de gravité des isotopes pairs est — 7,60 mK. On a donc : $(0{,}79 + 0{,}49)\ x = 1{,}28\ x = 7{,}60$.

D'où $x = 5{,}93$ mK et $y = 2{,}9$ mK.

Le centre de gravité de Hg^{201}, en supposant comme nous l'avons fait, que les composantes b

TABLEAU II *a*

λ	VALEUR ABSOLUE DU DÉPLACEMENT (200-202)	196	198	199	200	201	202	204
4 047	29,4		— 0,90	— 0,77	0	0,29	1	2,0
4 078	30		— 0,90	— 0,77	0	0,27	1	2,0
4 358	30,0	— 1,64	— 0,90	— 0,79	0	0,30	1	2,0
5 461	31,0		— $0{,}90_4$	— $0{,}80_7$	0	0,29	1	1,97
Valeur moyenne		— 1,64	— 0,90	— 0,79	0	0,29	1	2

TABLEAU II *b*

λ	VALEUR ABSOLUE DU DÉPLACEMENT (200-202)	198	199	200	201	202	204
15 295	143,1	— $0{,}89_7$	— $0{,}80_8$	0	0,30	1	2,0

et B coïncident, se trouve à — 1,17 mK du centre de gravité des isotopes pairs. On a donc : 199-201 = 6,43 = (0,79 + 0,29) x = 1,08x. D'où $x = 5{,}95$ mK.

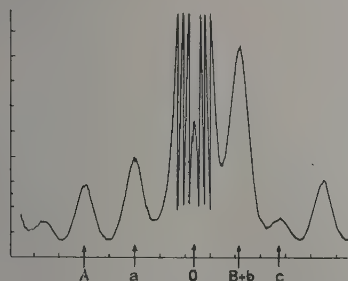


FIG. 6a : Tube excité en H. F. Épaisseur d'étalon : $e = 18{,}205$ mm. Résolvance effective : $R = 930\ 000$.

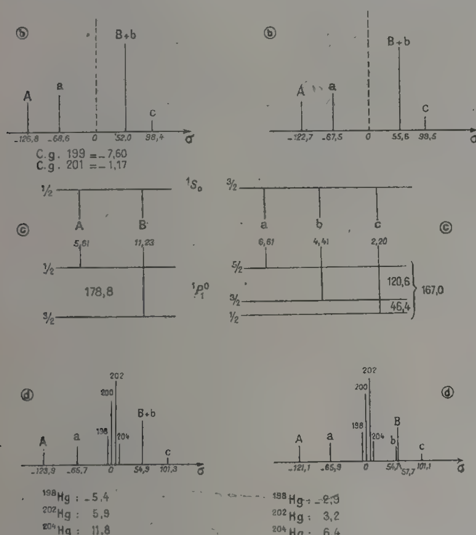


FIG. 6. — λ 4 916 Å ($6s6p\ ^1P_1$ — $6s8s\ ^1S_0$).

FIG. 7. — λ 4 108 Å ($6s6p\ ^1P_1$ — $6s9s\ ^1S_0$).

L'accord entre les deux valeurs de x semble justifier le procédé, qui est confirmé par ailleurs par le fait suivant : l'intervalle (198-202) calculé est de 1,90x, soit 11,3 mK, alors que le même intervalle mesuré directement par McClung et Holmes [12] à l'aide d'isotopes séparés, est de 13 ± 1 mK.

La structure calculée de λ 4 916 est donnée par la figure 6d. La structure de la raie λ 4 108 s'en déduit facilement en observant que l'intervalle (A, a) est de 55,2 mK au lieu de 58,2 mK dans λ 4 916. Il en résulte que l'intervalle (199-201) = 6,43 — 3,0 = 3,43 mK et par suite que (200-202) = 3,2 mK. On en déduit la structure indiquée par la figure 7d, structure qui est bien confirmée par un enregistrement effectué avec un étalon de 39,31 mm d'épaisseur.

Trois autres raies bleues ont pour terme inférieur $6p\ ^1P_1^0$, ce sont : λ 4 347, λ 4 343 et λ 4 339.

λ 4 347 ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s7d\ ^1D_2$). — La figure 8a montre un enregistrement effectué avec un étalon d'épaisseur 5,146 mm (²). Outre les composantes A, B, C, a et h déjà mesurées par Schüler et Jones [13], nous avons pu déterminer les positions de d et g. La composante d est très bien résolue sur un enregistrement effectué avec une épaisseur de 18,145 mm, Ces sept composantes permettent, connaissant la structure hyperfine du terme $6p\ ^1P_1^0$, de calculer celle du terme $7d\ ^1D_2$ et par suite la structure de la raie.

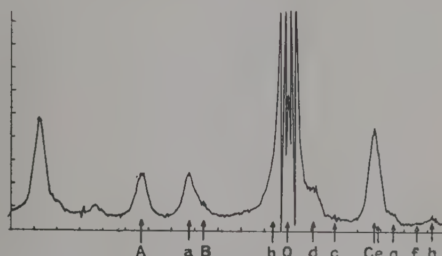


FIG. 8a : Cathode creuse : $I = 25$ mA. Épaisseur d'étalon : $e = 5{,}146$ mm. Résolvance effective : $R = 815\ 000$.

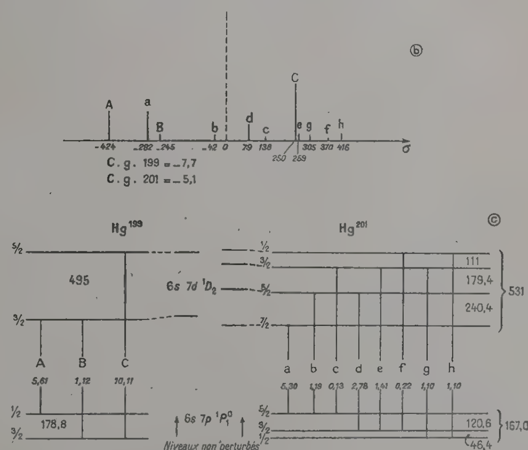


FIG. 8b et 8c : Structure et schémas de niveaux.

FIG. 8. — λ 4 347 Å ($6s6p\ ^1P_1$ — $6s7d\ ^1D_2$).

λ 4 343 ($6s6p\ ^1P_1^0$ — $6s7d\ ^3D_1$). — Cette raie est malheureusement masquée par un ghost de λ 4 358, dû au réseau utilisé comme monochromateur, et d'intensité sensiblement double. La composante complexe des isotopes pairs a la même largeur que celle de λ 4 347 et une composante impaire intense se trouve à environ + 40 mK.

(²) Nous tenons à remercier M. le Pr D. A. Jackson de nous avoir prêté cet étalon dont les lames sont remarquablement planes.

λ 4 339 ($6s6p\ {}^1P_1^0$ — $6s7d\ {}^3D_2$). — Cette raie a été enregistrée avec des épaisseurs d'étalon

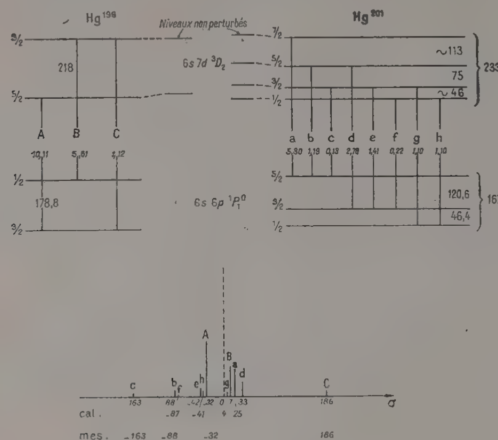


Fig. 9. — λ 4 339 Å ($6s6p\ {}^1P_1$ — $6s7d\ {}^3D_2$).
En haut à droite lire ∼ 45 au lieu de ∼ 46.

de 5,105 mm, 18,145 mm et 39,31 mm. Sa structure n'a été qu'imparfaitement résolue et les résultats indiqués sur les figures 9*a* et 9*b* ne sont que provisoires pour l'isotope 201 dont seules les composantes b et c ont été observées, donnant une séparation de 75 mK entre les niveaux $F = 3/2$ et $F = 5/2$ du terme $7d\ {}^3D_2$. Avant de terminer l'interprétation de ce terme, il est nécessaire de considérer les résultats obtenus pour le terme $7d\ {}^1D_2$ à partir de λ 4 347.

Perturbation des niveaux hyperfins des termes de la configuration 6s7d. — La théorie de l'interaction quadrupolaire permet de prévoir pour les termes de la configuration $6s7d$ des facteurs de couplage B très petits, de l'ordre de 0,05 mK. On devrait donc s'attendre à ce que les niveaux hyperfins de $7d\ {}^1D_2$ obéissent pratiquement à la règle d'intervalle. Or c'est loin d'être le cas. L'application de la formule de Casimir aux niveaux hyperfins de $7d\ {}^1D_2$ donne : $A^{201} = -70{,}2$ mK et $B = 6{,}4$ mK, valeur cent fois supérieure à celle prévue par la théorie.

De plus, alors que pour les termes des configurations $6s7s$ et $6s6p$, le rapport des facteurs d'intervalle des deux isotopes impairs est sensiblement constant et égal à — 0,370, il est notablement inférieur pour le terme $7d\ {}^1D_2$, comme l'indique le tableau III.

TABLEAU III

Configuration	6s7s		6s6p		6s7d	
Terme	${}^3S_1$	${}^3P_2$	${}^3P_1$	${}^1P_1$	${}^1D_2$	${}^3D_2$
A^{199}	716,93	302,92	491,87	— 119,20	198,0	— 87,2
A^{201}	— 265,35	— 111,85	— 181,89	43,91	— 70,2	
$\frac{A^{201}}{A^{199}}$	— 0,3701	— 0,3692	— 0,3698	— 0,3684	— 0,355	
B	0	14,02	— 9,35	8,65	(6,4)	

On se trouve donc en présence d'une perturbation par le terme $7d\ {}^3D_1$ distant de 20 K, analogue à celle des termes $6d\ {}^1D_2$ et $6d\ {}^3D_3$ découverte par Schüler et Jones [13] et interprété par Goudsmit et Bacher [14] et par Casimir [6]. Suivant ces auteurs, lorsque la structure hyperfine est de l'ordre de grandeur de la structure fine, des niveaux ayant la même valeur de F se repoussent l'un l'autre. Les niveaux $F = 3/2$ de l'isotope 199 et $F = 5/2$, $F = 3/2$ et $F = 1/2$ de l'isotope 201 sont repoussés par les niveaux correspondants de ${}^3D_1$ comme le montre la figure 8*c*. Si le terme $7d\ {}^1D_2$ n'était pas perturbé, le rapport des structures totales des deux isotopes $\Delta\sigma(201)/\Delta\sigma(199)$ serait égal à — 1,11. La théorie de Goudsmit et Bacher permet de prévoir un rapport de — 1,08 et l'expérience donne — 1,07. La position anormale des centres de gravité des isotopes 199 et 201 par rapport au centre de gravité des isotopes pairs confirme cette interprétation.

Le terme $7d\ {}^3D_2$ doit être perturbé par le terme $7d\ {}^3D_3$ distant de 22 K et on peut également prévoir une diminution du rapport $\Delta\sigma(201)/\Delta\sigma(199)$. Pour le calcul de la structure de la raie λ 4 339 nous avons choisi $\Delta\sigma(201)/\Delta\sigma(199) = -1{,}07$.

L'expérience donne $\Delta\sigma(199) = -218 \pm 2$ mK. D'où : $\Delta\sigma(201) = 233 \pm 5$ mK. On mesure de plus $\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}\right) = 75$ mK.

Les deux intervalles sont estimés. La structure ainsi calculée est justifiée par le fait que la position anormale des centres de gravité des isotopes impairs est analogue à celle de la raie λ 4 347, ce qui est conforme à la théorie de Goudsmit et Bacher.

Rapport des moments magnétiques des isotopes impairs. — Ce rapport se déduit du rapport des facteurs d'intervalle du terme $6s7s\ {}^3S_1$: (cf. tableau III).

$$\frac{\mu^{201}}{\mu^{199}} = \frac{I^{201}}{I^{199}}\frac{A^{201}}{A^{199}} = -3 \times 0{,}3701 = -1{,}110_2.$$

La valeur de Schüler et Schmidt était de : — 1,1089.

Calcul de μ^{199} à partir du terme $6s7s\,^3S_1$. — On a :

$$A(^3S_1) = \frac{1}{2}(a_{6s} + a_{7s}) = 716{,}93 \text{ mK.}$$

Si l'on admet que :

$$\frac{a_{7s}}{a_{6s}} = \frac{n_a{}^3(6s)}{n_a{}^3(7s)} \cdot \frac{\frac{dn_a(7s)}{dn}}{\frac{dn_a(6s)}{dn}} = 0{,}09725.,$$

On a : $a_{6s} = 1\,306{,}8$ mK.
En portant cette valeur dans l'expression :

$$\mu = 0{,}1178 . \frac{a_s . n_a^3 . I}{Z . Z_a^2 . \frac{dn_a}{dn} . F_r(j, Z)} \cdot \frac{1}{(1 - \delta)\,(1 - \varepsilon)}$$

où la correction relativiste $F_r(1/2, 80) = 2{,}2573$, la correction de Breit-Crawford-Schawlow : $1 - \delta = 0{,}88$ et la correction de Bohr-Weisskopf : $1 - \varepsilon = 0{,}97$.

On obtient : $\mu^{199} = 0{,}532$ *magnétons nucléaires.*

La valeur trouvée par Proctor et Yu [15] est $\mu = 0{,}4994 \pm 0{,}001$ sans correction diamagnétique et $\mu = 0{,}5202$ avec la correction de 0,96 % proposée par ces auteurs (3).

Calcul du moment quadrupolaire de ^{201}Hg. — Le moment quadrupolaire est lié à la constante de couplage quadrupolaire d'un terme spectral par la formule :

$$B = eQ . \overline{\varphi_{JJ}(0)}$$

où $\overline{\varphi_{JJ}(0)}$ est le gradient du champ électrique produit par les électrons à l'endroit du noyau dans la direction du vecteur **J**.

Nous avons déterminé B pour tous les termes de la configuration $6s6p$ (cf. tableau III).

Le terme $^3P_2^0$ est indépendant du couplage et on a :

$$\overline{\varphi_{JJ}(0)} = e . \frac{2l}{2l + 3} \cdot \overline{\frac{1}{r^3}} . R'_r(l, j)$$

avec

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{\delta\tilde{W}}{\mu_B{}^2(2l + 1) . Z_i\, H_r(l, Z_i)}$$

où $\delta\tilde{w}$ est la distance $^3P_2^0 - {}^3P_0^0$ avec la correction de Wolfe qui tient compte de l'interaction spin-orbite ($\delta\tilde{w} = 5\,622{,}6$ K).

$$Q = B . \frac{(2l + 1)\,(2l + 3)}{2l} \cdot \left(\frac{\mu_B}{e}\right)^2 \cdot \frac{Zi . Hr(l.\, Zi)}{\delta\tilde{W} . R'_r(l, Zi)}, \quad \text{où :}$$

$$\left(\frac{\mu_B}{e}\right)^2 = 0{,}37276 . 10^{-21} \text{ C. G. S.}$$

$$Z_i = 76$$

$$H_r(1.76) = 1{,}1632 \; ; \quad R'_r(1{,}76) = 1{,}2892 \quad \text{et}$$

$$B = 14{,}02 . 10^{-3}.$$

(3) Avec la correction diamagnétique calculée par Lamb, on obtient : $\mu = 0{,}5043$ magnétons nucléaires.

D'où :

$$Q = 0{,}478 . 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Pour les termes $^3P_1^0$ et $^1P_1^0$, on doit appliquer les formules du couplage intermédiaire de Breit et Wills (16). On a :

$$\overline{\varphi_{JJ}(0)} = e . \left[\frac{1}{5} \cdot \overline{\frac{1}{r^3}} . c_1^2 . R'_r(1{,}76) - \frac{2\sqrt{2}}{5} \cdot \overline{\frac{1}{r^3}} . c_1\, c_2\, S_r(1{,}76)\right]$$

D'où :

$$Q = B . \frac{15}{\delta\tilde{W}} \cdot \frac{Z_i . H_r \times 0{,}32276 \times 10^{-21}}{c_1^2\, R'_r - 2\sqrt{2}\, c_1\, c_2\, S_r}$$

où $S_r = 1{,}5684$,
c_1 et c_2 sont les constantes de couplage qui permettent d'exprimer la fonction propre d'un terme $J = l$, en couplage intermédiaire, à partir des fonctions propres des électrons. Dans notre cas :

$$\psi = c_1\, \psi_1\left(\frac{1}{2}, \frac{3}{2}\right) + c_2\, \psi_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Dans le cas du terme $^3P_1^0$:

$$B = -9{,}35 . 10^{-3}$$
$$c_1 = 0{,}4412 \; ; \; c_2 = 0{,}8974$$
$$Q = 0{,}546 . 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Dans le cas du terme $^1P_1^0$:

$$B = 8{,}65 . 10^{-3}$$
$$c_1 = 0{,}8974 \; ; \; c_2 = -0{,}4412$$
$$Q = 0{,}272 . 10^{-24} \text{ cm}^2.$$

Discussion des résultats. — La valeur de Q déduite du terme $^1P_1^0$ est nettement inférieure aux deux autres et l'erreur possible sur B ne peut pas expliquer cet écart. Comme le terme $^1P_1^0$ a un déplacement isotopique inférieur à celui des autres termes de la configuration $6s6p$, il est possible qu'il soit perturbé par le terme complexe $5d^9\,6s^2\,6p\;^1P_1^0$ qui a un B négatif. La diminution de la valeur de B du terme $6s6p\;^1P_1^0$ proviendrait donc en partie de cette perturbation mais ce n'est sûrement pas l'unique cause de la petitesse de la valeur de Q déduite de ce terme.

Il semble que les divergences doivent être attribuées au mode de calcul de $\overline{\varphi_{JJ}(0)}$. En effet, d'après la théorie de Breit et Wills, les facteurs d'intervalle des termes de la configuration $6s6p$ sont donnés par les formules :

$$A(^3P_2^0) = \frac{a_s}{4} + \frac{3}{4}\, a_{p3/2}$$

$$\left.\begin{matrix} A(^3P_1^0) \\ A(^1P_1^0) \end{matrix}\right\} = \frac{1}{4}\left[(2c_2^2 - c_1^2)\, a_s + 5c_1^2\, a_{p3/2} + 2c_2^2\, a_{p1/2} + 4c_1\, c_2\sqrt{2}\, a'_p\right]$$

où c_1 et c_2 ont respectivement les valeurs indiquées plus haut. On admet généralement que les facteurs

d'intervalle des électrons p sont liés par les relations :

$$\frac{a_{p3/2}}{a_{p1/2}} = \cdot \frac{F_{r,3/2}}{F_{r,1/2}} \cdot \frac{(1-\delta)_{3/2}}{(1-\delta)_{1/2}}$$

$$\frac{a'_p}{a_{p3/}} \sim -\frac{5}{16}\,\frac{G_r(1,\ Z_i)}{F_{r,3/2}}$$

avec

$$F_{r,1/2} = 2{,}0370\ ;\ F_{r,3/2} = 1{,}1338\ ;\ G_r(1{,}76) = 1{,}1480.$$

$$(1-\delta)_{1/2} = 0{,}96\ ;\ (1-\delta)_{3/2} \sim 1.$$

D'où :

$$\frac{a_{p3/2}}{a_{p1/2}} - \frac{1}{8{,}482}$$

$$\frac{a'_p}{a_{p3/2}} = -\frac{1}{3{,}162}.$$

La validité de ces formules peut être vérifiée dans le cas de l'isotope 199 pour lequel les facteurs d'intervalle des termes de la configuration $6s6p$ ont été mesurés avec une très grande précision. On obtient les équations suivantes :

$$A(^3P_2^0) = \frac{a_s}{4} + \frac{3}{4}\,a_{p3/2} = 302{,}9$$

$$A(^3P_1^0) = \frac{1}{4}\,(1{,}4159\ a_s + 0{,}9735\ a_{p3/2} + 1{,}6106\ a_{p1/2} + 2{,}2394\ a_p) = 491{,}9$$

$$A(^1P_1^0) = \frac{1}{4}\,(-\ 0{,}4159\ a_s + 4{,}0265\ a_{p3/2} + 0{,}3894\ a_{p1/2} - 2{,}2394\ '_p) = -119{,}2.$$

Avec les relations imposées entre les a_p, on arrive à un système d'équations incompatibles. On est obligé d'admettre que la valeur de a_s croît notablement lorsqu'on passe du terme $^3P_2^0$ au terme $^1P_1^0$ ou, ce qui est plus vraisemblable, que le rapport $a_{p3/2}/a_{p1/2}$ est nettement inférieur à la valeur théorique 1/8,5. Dans cette dernière hypothèse, on est conduit à considérer comme trop grande, la valeur de Q déduite de $^3P_1^0$ et beaucoup trop petite celle déduite de $^1P_1^0$.

Une situation analogue se présente dans la configuration $6s6p$ du spectre d'arc de l'ytterbium. Les valeurs du moment quadrupolaire de l'isotope 173 ($I = 5/2$) ont été déduites des termes $^3P_2^0$ et $^3P_1^0$ par Schüler, Roig et Korsching [17] et des termes $^3P_1^0$ et $^1P_1^0$ par Krebs et Nelkowski [18], à l'aide de la théorie de Breit et Wills. (Pour $^3P_1^0$, $c_1 = 0{,}4742$ et $c_2 = 0{,}8804$, valeurs comparables à celles du terme correspondant de Hg I). Les valeurs de Q^{173} ainsi obtenues sont comparées dans le tableau IV à celles de Q^{201}.

TABLEAU IV

	$^3P_1$	$^3P_1$	$^1P_1$
$Q^{173} \times 10^{24}$ S. R. K.	3,6	4,0	
$Q^{173} \times 10^{24}$ K. N.		4,0	2,1
$Q^{201} \times 10^{24}$	0,48	0,55	0,27
Q^{173}/Q^{201}	7,5	7,3	7,7

La variation de la valeur de Q en fonction du terme spectral considéré est donc tout à fait identique pour les deux éléments. Comme c'est pour le terme $^3P_2^0$ que le calcul est le plus sûr, nous admettrons en définitive comme valeur du moment quadrupolaire de l'isotope 201 :

$$Q = (0{,}50 \pm 0{,}05) \times 10^{-24}\ \text{cm}^2.$$

La correction de Sternheimer n'a pas été appliquée.

Ce travail a été effectué sous la direction de M. le Pr P. Jacquinot, à qui nous voulons exprimer notre gratitude pour les utiles conseils qu'il n'a cessé de nous donner. Nous tenons également à remercier tout particulièrement MM. P. Giacomo et S. Roizen qui ont préparé les couches diélectriques que nous avons utilisées.

Manuscrit reçu le 6 décembre 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Brochard (J.), Chabbal (R.), Chantrel (H.) et Jacquinot (P.), *J. Physique Rad.*, 1952, **13**, 433.
[2] Schüler (H.) et Schmidt (Th.), *Z. Physik*, 1935, **98**, 239.
[3] Murakawa (K.) et Suwa (S.), *J. Phys. Soc.*, Japon, 1950, **5**, 429.
[4] Dehmelt (H. G.), Robinson (H. G.) et Gordy (W.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 480.
[5] Murakawa (K.), *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1285.
[6] Kopfermann (H.), Kernmomente, 2e Edition, Akademische Verlagsgesellschaft, Francfort-sur-le-Main, 1956.
[7] Casimir (H. B. G.), *Thèse*, Teyler's Tweede Genootshap, Haarlem, 1936.
[8] Nier (A. O.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 450.
[9] Schüler (H.) et Keyston (J. E.), *Z. Physik*, 1931, **72**, 423.
[10] Schüler (H.) et Jones (E. G.), *Z. Physik*, 1932, **74**, 631.
[11] Blaise (J.), Chabbal (R.) et Jacquinot (P.), *J. Physique Rad.*, 1954, **15**, 749.
[12] McClung (F.) et Holmes (J. R.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1792.
[13] Schüler (H.) et Jones (E. G.), *Z. Physik*, 1932, **77**, 801.
[14] Goudsmit (S.) et Bacher (R. F.), *Phys. Rev.*, 1933, **43**, 894.
[15] Proctor (W.) et Yu (F.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1728 ; *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 20.
[16] Breit (G.) et Wills (L. A.), *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 470.
[17] Schüler (H.), Roig (J.) et Korsching (H.), *Z. Physik*, 1938, **111**, 165 et 386.
[18] Krebs (K.) et Nelkowski (H.), *Z. Physik*, 1956, **145**, 543.

LETTRES A LA RÉDACTION

DIFFUSION ÉLASTIQUE DES PHOTONS PAR LE CUIVRE

par J. B. BELLICARD, J. MILLER et C. TZARA,
Service de Physique Nucléaire, C. E. N., Saclay.

La diffusion des photons par les noyaux dans la région de la résonance géante a été observée par une méthode d'activation [1] et par des méthodes de spectrométrie des photons diffusés [2, 3, 4].

Utilisant pour la détection de l'activité induite par les photons diffusés un cristal de INa de 10,16 cm × 10,16 cm nous avons pu obtenir des résultats quantitatifs sur la diffusion des photons par le cuivre (mélange isotopique naturel). Ce genre de mesure, quoique indirect, peut être utilisé devant des sources intenses mais pulsées de rayonnement de freinage dans des cas où la spectrométrie par scintillation échoue, à cause des empilements de photons diffusés de basse énergie.

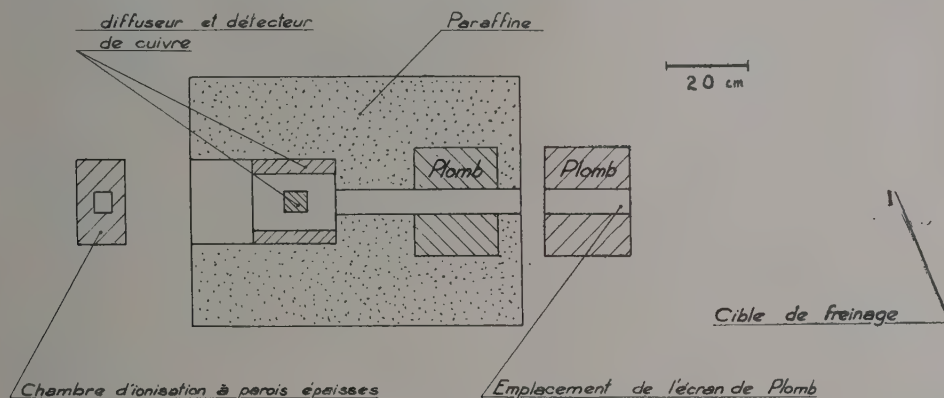


FIG. 1. — Dispositif expérimental.

Principe de la méthode. — Un spectre de freinage $N(E, E_m)$ frappe une cible de cuivre dont la section efficace différentielle de diffusion élastique est $\frac{d\sigma_{\gamma\gamma}}{d\Omega}(E, \theta)$. Un détecteur annulaire de cuivre s'active avec une section efficace $\sigma_{\gamma n}(E)$ (*fig.* 1). L'activation pour une énergie maxima E_m est donc :

$$N(E_m) = A \int_Q^{E_m} N(E, E_m)\, \sigma_{\gamma\gamma}(E)\, \sigma_{\gamma n}(E)\, dE.$$

Dans A rentrent les facteurs de géométrie, d'absorption, de rendement de détection du rayonnement du noyau activé et d'intensité incidente, ainsi qu'un facteur dépendant de la distribution angulaire du rayonnement diffusé que nous choisissons en $1 + \cos^2 \theta$.

Nous supposerons que cette distribution ne varie pas avec l'énergie. Nous négligeons la contribution des photons inélastiques que nous ne pouvons distinguer.

Corrections. — Les diffusions Rayleigh et Thomson ont une section efficace $\sigma \leqslant 5.10^{-29}$ cm².

Les photons diffusés par effet Compton simple n'ont pas une énergie suffisante pour activer Cu. La diffusion

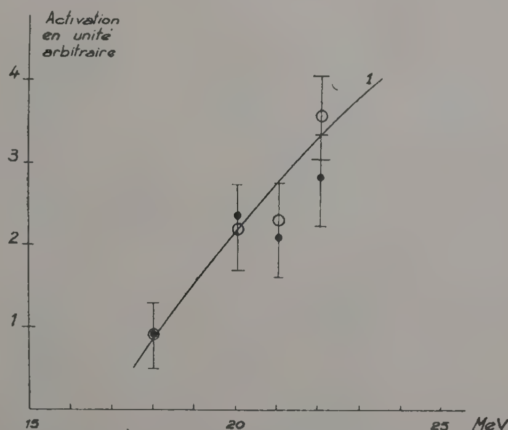


FIG. 2. — Courbe d'activation.
Cercles vides : activations sans correction de neutrons rapides.
Cercles pleins : activations corrigées pour les neutrons rapides.

Compton multiple a une section efficace négligeable. La section efficace d'émission de photons de freinage suffisamment énergiques par les électrons de la cascade photons-électrons dans le diffuseur est de l'ordre de 2.10^{-29} cm². Nous négligeons ces corrections devant la section efficace nucléaire $\sigma_{\gamma\gamma} \simeq 10^{-27}$ cm².

Les neutrons rapides émis par le collimateur de plomb peuvent activer le détecteur de cuivre. L'interposition d'un écran de plomb dans le faisceau réduit l'intensité de photons dans un rapport connu. Le résidu d'activité est dû aux neutrons rapides formés dans le collimateur et dans l'écran. Nous en déduisons la limite supérieure de la correction de neutrons rapides.

Résultats. — Nous obtenons deux courbes d'activation pour E_m = 18, 20, 21, 22 MeV ± 100 keV (*fig.* 2). L'une correspond à l'activité sans déduction de l'activation par réaction (n, 2n), l'autre à celle une fois déduite cette activation. Pour déduire de l'activation $\sigma_{\gamma\gamma}(E)$, nous prenons une courbe moyenne lissée. De la connaissance de $\sigma_{\gamma n}(E)$ (cf. 5) et de $N(E, E_m)$ nous

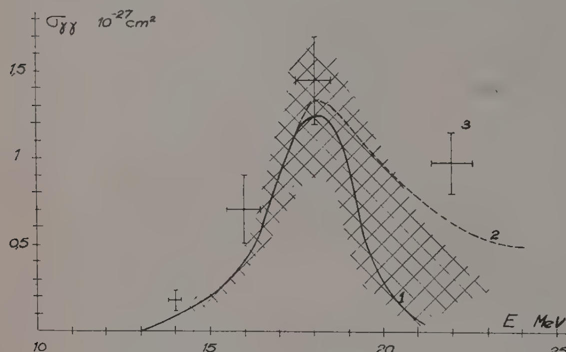


FIG. 3. — Courbe 1 : section efficace.
En grisé : zone d'imprécision.
Courbe 2 : section efficace déduite de la relation de dispersion.
Points 3 : résultats de Fuller et Hayward.

déduisons la section efficace $\sigma_{\gamma\gamma}(E)$ (*fig.* 3). La zone grisée indique l'imprécision provenant de la statistique. Une incertitude de ± 10 % provenant de l'évaluation des facteurs correctifs s'y ajoute.

Discussion. — Notre mesure est en accord général avec celle de E. G. Fuller et E. Hayward [4] et le résultat déduit de la relation de dispersion de Kramers-Heisenberg, sauf du côté des énergies élevées, où elle est plus faible.

Nous avons supposé comme Fuller et Hayward que la distribution angulaire est en $1 + \cos^2 \theta$, caractéristique de la diffusion cohérente par interaction dipolaire. Dans nos mesures, où l'angle solide de détection est de $0{,}75 \times 4\pi$, $\sigma_{\gamma\gamma}$ est peu sensible à une variation de distribution angulaire. Le problème de la distribution angulaire reste à approfondir. Finalement nous n'avons aucune donnée sur la part de diffusion inélastique qui, par comparaison avec les résultats précités, semble très petite.

Lettre reçue le 12 janvier 1957.

RÉFÉRENCES

[1] DRESSEL (R.), GOLDHABER (M.) et HANSON (A. O.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 754.
[2] GAERTTNER (E. R.) et YEATER (M. L.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 363.
[3] STEARNS (M. B.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 706.
[4] FULLER (E. G.) et HAYWARD (E.), *Phys. Rev.*, 1956, **101**, 692.
[5] MONTALBETTI (R.), KATZ (L.) et GOLDEMBERG (J.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 659.

ÉMISSION ÉLECTRONIQUE SECONDAIRE PROVOQUÉE PAR IMPACT D'IONS SODIUM SUR DES ÉCHANTILLONS MÉTALLIQUES CONTRAINTS

par MM. R. GOUTTE et C. GUILLAUD,
Laboratoire d'Optique électronique
et de Physique du Métal, Université de Lyon.

Les publications précédentes de notre laboratoire sur l'émission électronique secondaire [1] ou photoélectrique [2] de surfaces métalliques soumises à des

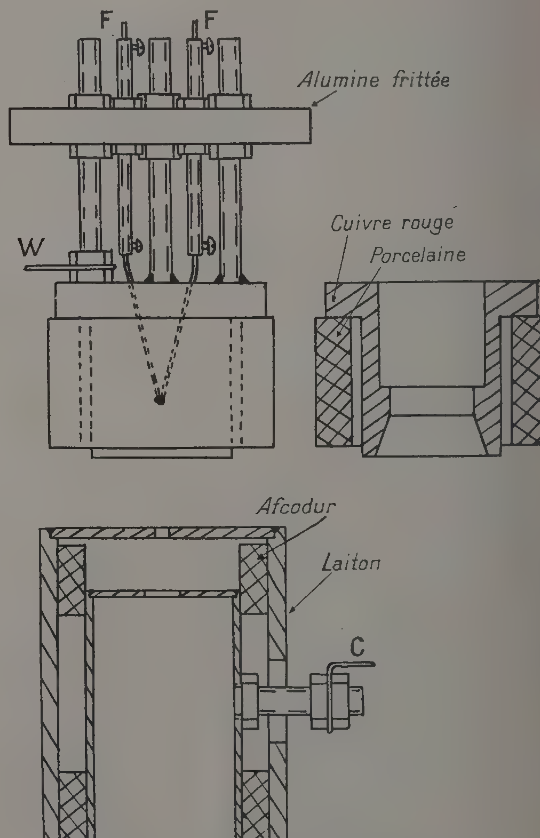


FIG. 1. — Dispositif expérimental.
F : filament. — C : collecteur. — W : wehnelt.

déformations mécaniques ont montré que le coefficient d'émission croît en général avec la contrainte, la valeur de cette exaltation pouvant atteindre 10 à 20 %. Nous avons voulu rechercher si un effet analogue était observable dans le cas où l'émission électronique secondaire est provoquée par un bombardement primaire ionique.

Sources d'ions. — La source utilisée est un émetteur d'ions solide. Il s'agit d'un mélange de carbonate de sodium, d'alumine et de silice, fondu vers 1 650° pour réaliser le sel triple Na_2O, Al_2O_3, $2SiO_2$ [3]. C'est principalement l'ion sodium qui est émis [4]. Le produit refroidi est broyé finement. Nous en déposons une petite quantité dispersée dans du collodion, à l'extrémité d'un filament de tungstène en V qui sert d'anode. Un préchauffage sous vide élevé permet de stabiliser l'émission.

Dispositif expérimental. — L'anode chaude est placée dans un wehnelt, convenablement polarisé, pour concentrer les ions émis sur l'échantillon. Le collecteur des électrons secondaires émis est protégé du bombardement ionique primaire par un cylindre relié à la masse. Le dispositif (*fig.* 1) a été utilisé par G. Couchet [3]. L'échantillon constitué par un ruban métallique est mis sous traction jusqu'à rupture grâce au dispositif décrit précédemment [1]. L'ensemble est placé sous la cloche d'un bloc à évaporation donnant un vide de 2×10^{-5} mm de Hg [5]. Le dispositif de mesure électrique est représenté sur la figure 2.

Le filament et la batterie S_1 assurant son chauffage sont portés à la haute tension ainsi que le wehnelt et ses piles de polarisation S_2. Le réglage du chauffage du filament s'effectue à l'aide de la résistance variable P_1. La polarisation du wehnelt est ajustable avec le potentiomètre P_2. R_1 est une résistance de protection en série avec la haute tension. Le collecteur est relié à sa polarisation S_3, également ajustable avec le potentiomètre P_3, par l'intermédiaire du microampèremètre G_1. G_1 mesure le courant secondaire i. L'échantillon est relié à la masse par le microampèremètre G_2. G_2 mesure la somme des courants ionique primaire et électronique secondaire, soit $I + i$.

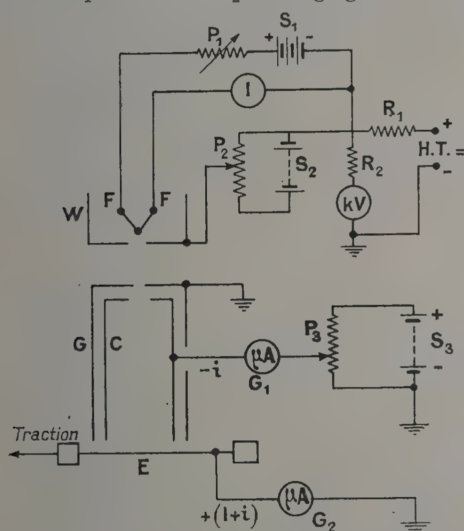


FIG. 2. — Schéma du montage électrique.

F : filament. — W : wehnelt. — C : collecteur. — G : écran. E : échantillon. — P_1 : potentiomètre de chauffage. — I : intensité chauflage. — S_1 : batterie 6 V. — P_2 : polarisation du wehnelt. — S_2 : pile 180 V. — R_1 : résistance de sécurité. — R_2 : résitance de débit. — kV : mesure de la H. T. — S_3 : pile 150 V. — P_3 : polarisation du collecteur. — G_1 : mesure du courant secondaire. — G_2 : mesure de la somme des courants primaire et secondaire.

Résultats expérimentaux. — Les valeurs des coefficients d'émission secondaire $\gamma = i/I$ sont données pour une tension d'accélération des ions primaires de 1 500 volts.

1) Pour un échantillon de nickel préalablement recuit à 1 300° au four à hydrogène, nous trouvons :

$$i = 40 \times 10^{-8} \text{ A} \qquad I + i = 156 \times 10^{-8} \text{ A},$$

ce qui conduit à un coefficient d'émission secondaire $\gamma = 0,344$. Cette valeur est en accord avec les résultats publiés par Couchet [3] et concernant le même métal, les ions primaires étant alors des ions lithium. Un effort de traction provoquant la rupture provoque une augmentation sensible du coefficient γ qui devient $\gamma_T = 0,362$. L'augmentation relative est de 6 %.

2) Avec une cible d'argent, nous avons :

$$i = 35,5 \times 10^{-8} \text{ A} \qquad I + i = 150 \times 10^{-8} \text{ A}.$$

Le coefficient d'émission secondaire est donc $\gamma = 0,31$. Après traction $\gamma_T = 0,327$. L'augmentation relative est de 5,5 %.

3) Dans le cas d'une cible d'or

$$i = 30 \times 10^{-8} \text{ A} \qquad I + i = 115 \times 10^{-8} \text{ A}.$$

Le coefficient γ de l'or est $\gamma = 0,35$. Après traction le coefficient d'émission secondaire devient $\gamma_T = 0,36$. L'augmentation relative qui est de 3 %, est plus faible que dans les deux cas précédents.

Conclusion. — Ces résultats sont évidemment très incomplets, bien que régulièrement reproductibles. Ils tendraient néanmoins à confirmer que l'accroissement d'émission provoqué par la contrainte se produit également si le bombardement primaire est de nature ionique.

L'importance de cet accroissement (3 % à 6 %) reste dans l'ordre de grandeur de ceux que nous avons obtenus avec les photoélectrons [2].

Malheureusement, les ions alcalins utilisés polluent très vite la surface et l'influence de cette pollution reste indéterminée. Pour éviter ce grave inconvénient, nous comptons reprendre ces essais avec des ions gazeux légers qui offrent au contraire l'avantage de décaper les surfaces qu'ils bombardent.

Lettre reçue le 20 *janvier* 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] DAVOINE (F.) et BERNARD (R.), *J. Physique Rad.*, octobre 1956, **17**, 859.
[2] BERNARD (R.), GUILLAUD (C.) et GOUTTE (R.), *J. Physique Rad.*, octobre 1956, **17**, 866.
[3] COUCHET (G.), *Thèse*, Sciences Physiques, Paris, 1954.
[4] BLEWETT et JONES, *Phys. Rev.*, 1936, (2), **50**, 464.
[5] BERNARD (R.) et DAVOINE (F.), *Le Vide*, 1952, n° **37**, 1136-1138.

SUR LE PRINCIPE DE MACH ET QUELQUES QUESTIONS CONNEXES

Par O. Costa de Beauregard,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Une intéressante suggestion de D. Park [1] est à l'origine de remarques que nous avons exposées ici même [2] ainsi que d'un modèle de cosmos expansif récemment proposé par nous [3] avec une application [4] aux idées de Dirac sur les constantes universelles [5].

Toutefois, nous n'avions pas su bien mettre en évidence le point essentiel, et c'est ce que nous nous proposons de faire ici.

L'idée de D. Park est d'interpréter l'hypothèse bien connue de Mach relative à l'inertie, en disant que la constante universelle I de la loi de Galilée-Newton $\vec{F} = Im\vec{\gamma}$ représente en réalité la valeur du fond non nul du potentiel de gravitation ; introduisant donc la masse M du cosmos (supposée finie), une longueur L caractéristique des dimensions globales de l'espace et la constante de Newton G ou, mieux, la constante d'Einstein $\chi = 8\pi\, Gc^{-2}$, D. Park propose d'écrire

$$I = \chi M/L\,; \tag{1}$$

le second membre est bien (comme on le sait) un nombre pur, et il doit se trouver rendu égal à 1 du fait du choix même des unités classiques.

Une confirmation frappante de l'idée de D. Park est fournie par la théorie cosmologique d'Einstein, où l'on a, A désignant le rayon de la sphère spatiale,

$$\chi M/A = 4\pi^2\,; \tag{2}$$

des relations ne différant que par la valeur du second membre valent dans plusieurs modèles de cosmos expansifs, et notamment celui récemment proposé par nous (3). Ceci incite à un examen plus serré de la question.

La constante universelle de la formule $F = Im\gamma$ est certainement un scalaire d'espace-tmps, car cette formule admet la transcription 4-dimensionnelle bien connue $F^\lambda \mathrm{d}\tau = Im_0 \mathrm{d}u^\lambda$.

Par ailleurs, la formule (2) est conséquence très directe de l'équation d'Einstein contractée

$$-R = \chi T \quad \text{ou} \quad -\chi T/R = 1, \tag{3}$$

comme on le voit au moyen des relations (où $2\pi^2 A^3$ est le volume de l'hypersphère spatiale) :

$$M = 2\pi^2 A^3 \rho, \qquad A^2 R = -4, \qquad T \equiv \rho_0,$$
$$\rho_0/\rho = \textit{rapport simple}.$$

C'est donc l'équation d'Einstein contractée (3) *qui assure automatiquement la satisfaction du principe de Park* : le nombre $-\chi T R^{-1}$, homogène à un potentiel gravifique, se trouve, dans le cas d'un cosmos sphérique homogène, égal à l'expression

$$\chi M_0/8\pi^2 A = 1, \quad \text{avec} \quad M_0 = 2\pi^2 A^3\, T(A). \tag{4}$$

Avant de changer de sujet, faisons encore deux remarques. Au second membre de la formule d'Einstein

$$R^{\lambda\mu} - \frac{R}{2} g^{\lambda\mu} = \chi T^{\lambda\mu} \tag{5}$$

figure la somme de toutes les densités d'impulsion-énergie inertiques, potentielles, etc..., sauf une : la densité d'impulsion-énergie potentielle de gravitation. Or, l'énergie potentielle de gravitation figurant dans la théorie classique doit bien apparaître quelque part en relativité. *Il est tout naturel d'admettre que l'expression*

$$-\chi\left(R^{\lambda\mu} - \frac{R}{2} g^{\lambda\mu}\right)$$

représente la densité d'impulsion-énergie potentielle de gravitation ; l'équation (5) d'Einstein exprime alors en particulier que la somme de toutes les densités d'impulsion-énergie est nulle.

$L \equiv \nu D/\delta\nu$ désignant maintenant la constante de récession de Hubble, Jordan [6] a remarqué que, d'après les valeurs expérimentales des trois facteurs intervenant, le nombre $\chi\rho L^2$ semble avoir une valeur de l'ordre de l'unité. Or, théoriquement, il en doit bien être ainsi en conséquence de la formule d'Einstein contractée (3) ; en effet, le rapport $\rho_0/\rho = T/T_{44}$ est toujours un nombre petit, et il en est de même du rapport L/A dans la plupart des modèles de cosmos expansifs. En bref, *la remarque de Jordan peut être considérée comme l'expression d'une vérification (fort peu précise il est vrai) de la théorie de la relativité générale.*

Manuscrit reçu le 5 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] *J. Physique Rad.*, 1957, 18, 11.
[2] *J. Physique Rad.*, 1957, 18, 73.
[3] *C. R. Acad. Sc.*,
[4] *C. R. Acad. Sc.*,
[5] *Proc. Roy. Soc.*, 1938, **165**, 199 ; *Nature*, 1937, **139**, 323.
[6] *Nature*, 1949, **164**, 637.

RÉSUMÉS DES ARTICLES

Structure hyperfine dans le spectre de l'indium II, par D. A. Jackson, Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S. Bellevue (S et O) (*J. Physique Radium.*, 1957, **18**, 145). — Les mesures de structure hyperfine des raies de In *II* émises dans une lampe à cathode creuse chaude, faites par Paschen et Campbell avec un réseau concave donnaient des rapports d'intervalles montrant de grandes divergences avec la règle des intervalles. Dans le présent travail, la structure hyperfine du multiplet $5^3 D_{3,2,1} - 4^3 F_{4,3,2}$ (4 638 à 4 685 Å) du même spectre a été redéterminée en prenant comme source une cathode creuse refroidie à l'eau et comme instrument résolvant un étalon de Fabry-Perot, traité avec des couches multiples diélectriques. Grâce à la plus faible largeur des raies émises par la source et à la plus grande résolvance effective de l'étalon, une résolution plus complète de la structure a été obtenue, rendant possible une évaluation nettement plus précise des rapports d'intervalles dans les termes mis en jeu. Bien que ces nouvelles mesures rendent nécessaires quelques changements dans la corrélation des transitions et dans la structure hyperfine des composantes, la nouvelle analyse est, dans l'ensemble, en accord avec l'analyse originale de Paschen et Campbell, et les grands écarts à la règle des intervalles sont confirmés ; la cause de ces divergences est discutée.

Nouvelles mesures des rapports gyromagnétiques du fer et du nickel, par A. J. P. Meyer et S. Brown, Laboratoire Pierre-Weiss, Institut de Physique, Strasbourg, (*J. Physique Rad.*, 4957, **18**, 161). — Les mesures décrites ont été entreprises en vue de découvrir l'origine du manque de concordance entre les résultats expérimentaux antérieurs. On a pu montrer qu'une erreur systématique faussait les rapports gyromagnétiques voisins de $1{,}00 \left(\frac{mc}{e}\right)$ mesurés par effet Einstein-de Haas. Après correction, les résultats expérimentaux des différents auteurs entrent en bon accord entre eux. On décrit ensuite le nouvel appareil de mesure de l'effet Einstein de Haas à résonance forcée et à bobine d'aimantation mobile. Les expériences donnent pour le fer $\rho \left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}035 \pm 0{,}004$ en accord avec les résultats d'autres auteurs. Pour le nickel on trouve $\rho \left(\frac{e}{mc}\right) = 1{,}078 \pm 0{,}005$; valeur proche de celles de Scott. On montre que les valeurs voisines de 1,04 données antérieurement pour le nickel sont erronées pour des raisons diverses.

Résolution de l'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons. II. Méthode rigoureuse. États S symétriques, par G. Munschy et P. Pluvinage, Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 157). — Il est possible de définir une triple infinité de fonctions de base telles que l'équation de Schrödinger des atomes à deux électrons soit résolue rigoureusement par des développements suivant ces fonctions. Les coefficients des développements sont solutions d'un système linéaire et homogène de rang infini mais dont chaque équation se compose d'un nombre fini de termes. En égalant à zéro le déterminant, on trouve les racines carrées des valeurs propres de l'énergie changées de signe.

Une forme spinorielle des équations de l'électromagnétisme, par G. Bodiou, Faculté des Sciences de Marseille. (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 169). — Il s'agit d'une description d'un champ électromagnétique général, etd'une transcription des équations de Maxwell-Lorentz, en termes de spineurs du premier rang, dans l'espacetemps : Tout bivecteur réel est le dual de la somme des densités de moment électromagnétique de deux spineurs, confondus avec leurs « lacunes » respectives. La solution générale des équations de Maxwell-Lorentz est de cette forme, ses deux spineurs générateurs étant solutions d'équations convenables. Dans le vide, et pour une classe étendue de champs, ces deux spineurs sont des solutions, convenablement liées, de l'équation de Dirac à masse nulle. (Ces résultats ont été énoncés, sans preuves, aux *C. R. Acad. Sc.*, 29 octobre 1956, **243**, p. 1287.)

ABSTRACTS OF THE PAPERS

New Measurements of the Gyromagnetic Ratios of Iron and Nikel, by ANDRE J. P. MEYER and SHELDON BROWN, Pierre Weiss Laboratory, Institute of Physics, Strasbourg, France (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 161). — Gyromagnetic measurements undertaken to reveal the source of discordance between previous experimental results are described. It is shown that a systematic error was responsible for the incorrect gyromagnetic ratio of approximately $1.00(mc/e)$ found in some previous measurements by the Einstein-de Haas method. After correction of these values the results of different authors are found to be in good agreement. An apparatus with a moving coil for the resonant measurement of the Einstein-de Haas effect is described. The new experiments give for iron $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1.035 \pm 0.004$ in agreement with the results of other authors. For nickel one finds $\rho\left(\frac{e}{mc}\right) = 1.078 \pm 0.005$, a value close to that found by Scott. It is shown that the values in the neighborhood of 1.04 found previously for nickel are erroneous for various reasons.

Hyperfine Structure in the Spectrum of Indium II, by D. A. JACKSON, Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue (S.-et-O.) (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 145). — Measurements of the hyperfine structure of lines in the spectrum of In II emitted by a hot hollow cathode discharge made by Paschen and Campbell with a concave grating, showed interval ratios with large divergences from the interval rule; in the work described below the hyperfine structure of the multiplet $5\,{}^3D_{3,2,1} - 4\,{}^3F_{4,3,2}$ (4 638 to 4 685 Å) of the same spectrum has been re-determined with a water cooled hollow cathode as light source and a Fabry-Perot etalon, with multilayer dielectric reflecting surfaces as the instrument of high resolving power. Due to the smaller width of the lines emitted by the cooled hollow cathode and the greater effective resolving power of the etalon, more complete resolution of the structure was effected so that a substantially more accurate evaluation of the interval ratios in the terms $5\,{}^3D_{3,2,1}$ and $4\,{}^3F_{4,3,2}$ and $4\,{}^1F_3$ was possible. Although the new measurements make necessary some changes in the correlation of the transitions and the observed hyperfine structure components, the new analysis is in the main in agreement with the original analysis of Paschen and Campbell, and the large departures from the interval rule are confirmed; the cause of these divergences is discussed. The indium used in the hollow cathode was natural indium containing 96 % ^{115}In and 4 % ^{113}In; no indication of resolved components due to the rarer isotope was found.

A spinor form of the electromagnetic equations, by G. BODIOU, Faculty of Science, Marseille (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 169). This paper contains a description of the general electromagnetic field and a transcription of the Maxwell-Lorentz equations in terms of first-rank spinors in space-time: Any real bivector is the dual (or orthocomplementary) of the sum of the electromagnetic densities determined by two spinors compounded with their respective "lacunal". The general solution of the Maxwell-Lorentz equations is of this form, its two generating spinors being solutions of suitable equations. In vacuum, and for a large classe of fields, these two spinors are solutions, suitably interrelated, of the Dirac equation for zero-mass corpuscules. (These results were stated, without proofs, in *C. R. Acad. Sc.*, 29 octobre, 1956, **243**, 1287.)

Solution of the Schrödinger equation of two-electron atoms. II. Rigorous method. Symmetric states, by G. MUNSCHY and P. PLUVINAGE, Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Strasbourg (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 157). The Schrödinger equation of two-electron atoms is rigorously solved by a development in series of orthogonal functions. The method is here explained in the simplest case of the S symmetric states. A determinant can be constructed, the roots of which are $(-E)^{1/2}$. In contrast to the variation method, there is no variation of argument and the number of terms in each row or column is finite.

Réversibilité et irréversibilité en résonance nucléaire. I. Théorie de la relaxation nucléaire dans les liquides, par Joseph Seiden, Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, avenue du Général-Leclerc, Fontenay-aux-Roses (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 173). — On démontre à partir de l'équation de Schrödinger réversible par rapport au temps, et sans faire intervenir l'hypothèse des phases réparties au hasard, l'irréversibilité de l'évolution d'un système de spins nucléaires couplés à un thermostat. L'interaction spin-spin est supposée suffisamment faible pour que le comportement d'un spin donné j puisse être considéré comme indépendant de celui de ses voisins. Le thermostat est considéré comme un système classique (et non quantique), ce qui est légitimé par le fait que les énergies mises en jeu sont faibles devant kT. L'énergie de couplage spin-thermostat $\sum_j V^{(j)}(t)$ est considérée comme une fonction aléatoire stationnaire du temps, elle induit des transitions entre les états propres de $K = -\gamma\hbar \overrightarrow{\mathbf{H}_0} \sum_j \overrightarrow{\mathbf{I}_j}$ énergie des spins dans le champ magnétique constant $\overrightarrow{\mathbf{H}_0}$. Les spins sont écartés de l'équilibre thermique avec le thermostat par un champ magnétique de radiofréquence. Pour qu'il y ait relaxation à partir de l'état de non-équilibre ainsi créé, les spins doivent vérifier certaines conditions. Des conditions suffisantes sont que les spins soient en nombre infini (pratiquement en nombre très grand) et que les fonctions d'onde $\psi^{(j)}(0)$ des divers spins à l'instant initial de non-équilibre forment un ensemble dense dans l'espace des fonctions d'onde des spins individuels. La théorie de la relaxation est alors basée sur un développement de l'opérateur d'évolution en série de puissances de $V^{(j)}(t)$. On introduit une matrice de relaxation $\sigma(t)$, jouant ici un rôle analogue aux fonctions de distribution de Boltzmann. Le calcul de $\sigma(t)$ au deuxième ordre en $V^{(j)}$ sert d'introduction au calcul rigoureux de $\sigma(t)$ à tous les ordres en $V^{(j)}$ nécessaire pour n'avoir à invoquer la condition de densité des $\psi^{(j)}$ qu'à l'instant initial $t = 0$. Ce calcul rigoureux montre que les processus les plus généraux qui contribuent à la relaxation consistent en une succession de processus du deuxième ordre en $V^{(j)}$, au cours desquels la perturbation $V^{(j)}$ agit par deux fois dans des intervalles de temps inférieurs au temps τ_c de corrélation des $V^{(j)}(t)$. On parvient ainsi à former une équation de Boltzmann vérifiée par $\sigma(t)$ à tous les ordres en $V^{(j)}$ et qui fournit une description complète de la relaxation énergétique et transversale. La déduction ne fait appel qu'aux seules lois de la mécanique quantique, on n'introduit pas d'arguments statistiques, dont le rôle dans la théorie des phénomènes de relaxation est strictement circonscrit. La théorie est applicable à la résonance nucléaire magnétique dans les liquides et les gaz, et, avec certaines restrictions, à la résonance dans les cristaux moléculaires, les métaux etc... On montre enfin que le problème de la détermination de la forme des raies de résonance nucléaire est équivalent à celui de la relaxation transversale d'une grandeur ayant pour règle de sélection $\Delta m = \pm 1$.

Structures hyperfines de raies du spectre d'arc du mercure et moment quadrupolaire de ^{201}Hg, par J. Blaise et H. Chantrel, Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue (S-O). (*J. Physique et Rad.*, 1957, **18**, 193). — Les structures hyperfines des transitions $6s6p - 6s7s$ et $6s6p - 6s7d$ de Hg *I* ont été mesurées avec précision. Les termes $6s\,7d\,^1D_2$ et $6s\,7d\,^3D_2$ présentent des anomalies dues à ce que la structure hyperfine est du même ordre de grandeur que la structure fine de la configuration $6s7d$ Le rapport des moments magnétiques des isotopes impairs est : $\mu\ ^{201}/\mu\ ^{189} = -1{,}110 \pm 0{,}001$. La valeur du moment quadrupolaire de ^{201}Hg varie avec le terme spectral utilisé pour son calcul. A partir des termes $6s\ 6p\ ^3P_2^0$, $^3P_1^0$ et $^1P_1^0$ on obtient respectivement 0,48, 0,55 et $0{,}27 . 10^{-24}\ \text{cm}^2$. Une explication de ces divergences est proposée. On est conduit à admettre $Q = (0{,}50 \pm 0{,}05) \times 10^{-24}\ \text{cm}^2$.

intervals of the size of τ_c, the correlation time of $V^{(c)}(t)$. A system of differential equations (Boltzmann equations) which must be obeyed by $\sigma(t)$ is formed ; these equations give a complete specification of the relaxation process. We do not introduce statistical arguments, the demonstration being accomplished only with the help of the laws of quantum mechanics. The theory can be applied to nuclear magnetic resonance in liquids and gases and, with some restrictions, to nuclear resonance in molecular crystals and metals. It is shown that the determination of the absorption spectrum is equivalent to the problem of the relaxation of a quantity with selection rule $\Delta m = \pm 1$.

Hyperfine Structure in the Arc Spectrum of Mercury and Quadripole Moment of ^{201} Hg, by J. Blaise and H. Chantrel, Laboratoire Aimé-Cotton, C. N. R. S., Bellevue (S.-et-O.) (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 188). — The hyperfine structure of the lines corresponding to the transitions $6s6p$ — $6s7s$ and $6s6p$ — $6s7d$ of Hg I have been measured accurately. The $6s7d$ $^1D_2$ and $6s7d$ $^3D_2$ terms show anomalies due to the fact that the hyperfine structure is of the same order of magnitude as the multiplet structure of the $6s7d$ configuration. The ratio of the magnetic moments is : $\mu^{201}/\mu^{199} = -1.110 \pm 0.001$. The values of the quadrupole moment of ^{111}Hg — Hg calculated from the $6s6p$ $^3P^0_2$, $^3P^0_1$ and $^1P_1$ terms are 0.48, 0.55 and $0.27 \times 10V^{11}$ cm^1, respectively. A possible explanation of these discrepancies is given. The best value is : $Q = (0.50 \pm 0.05).\ 10^{-24}$ cm^2.

Reversibility and irreversibility in nuclear resonance. I. Theory of nuclear relaxation in liquids, by J. Seiden, Laboratoire d'Électronique et de Radioélectricité, Fontenay-aux-Roses. (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 173). Starting with the Schrödinger equation reversible relative to time, we demonstrate the irreversibility of the evolution of a system of nuclear spins in thermal contact with a heat reservoir. The spin-spin interaction is supposed to be sufficiently weak for the behaviour of each spin j to be considered as independent of the behaviour of its neighbours. The heat reservoir is considered as a classical system ; this is justified because the energies are $\ll kT$. The interaction energy $\sum_j V^{(j)}(t)$ of the spins with the heat reservoir is considered as a random function of time ; this energy causes transitions to take place between the stationary states of $K = -\gamma\hbar\, \mathbf{H}_0 \sum_j \mathbf{I}_j$, the energy of the spins in the magnetic field $\mathbf{H}_0$. The spins must obey certain conditions for relaxation to take place ; sufficient conditions are that there are an infinity of spins, and that the wave functions $\Psi^{(j)}(0)$ of the spins at the initial time form a compact ensemble in the space of the functions $\Psi^{(j)}$. The theory of relaxation is based on a development of the evolution operator in powers of the perturbation $V^{(j)}(t)$. We introduce a relaxation operator $\sigma(t)$, similar to the distribution functions of Boltzmann. It is necessary to calculate $\sigma(t)$ to all orders in $V^{(j)}$ in order to use the hypothesis of compactness of the $\Psi^{(j)}(0)$ at the initial time only. This rigorous calculation shows that the only processes contributing to the relaxation are those of second order in $V^{(j)}$. The perturbation $V^{(j)}$ acts twice in time

Le Gérant : Maurice Blondin. — Dépôt légal : 1er trimestre 1957. — Imp. Taffin-Lefort à Lille (France.